N° d'Ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE DIPLOME D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Claude DRAP
Ingénieur-Chimiste U. A. M.

1re Thèse

Contribution à l'étude de l'influence de quelques facteurs sur la décoloration des corps gras par les agents d'adsorption.

2e Thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le devant la Commission d'examen

MM. DESNUELLE, *Président.*
GUILLEMONAT, NAUDET } *Examinateurs.*

1961

N° d'Ordre :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ D'AIX-MARSEILLE

POUR OBTENIR

LE DIPLOME D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Claude DRAP
Ingénieur-Chimiste U. A. M.

1re Thèse

Contribution à l'étude de l'influence de quelques facteurs sur la décoloration des corps gras par les agents d'adsorption.

2e Thèse

Propositions données par la Faculté

Soutenues le devant la Commission d'examen

MM. DESNUELLE, *Président.*
GUILLEMONAT, NAUDET } *Examinateurs.*

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITÉ D'AIX - MARSEILLE
FACULTÉ DES SCIENCES DE MARSEILLE

Mort au Champ d'Honneur :
M. Fr. MARTY,
Maître de conférences de Mathématiques,
14 juin 1940

Doyens honoraires : MM. MARCHAUD, TRAYNARD, CORROY, CHOUX.
Professeurs honoraires : MM. J. MARCHAUD, E. TRAYNARD, J. PERES, G. PETIT, J. BOSLER, A. TIAN, L. MARGAILLAN, P. BENOIT.

Doyen : P. ROUARD.
Assesseur : P. CHOUX.
Secrétaire principal : C. MOYNAULT.

Professeurs

MM.	G. CORROY	Géologie et minéralogie.
	P. CHOUX	Botanique générale.
	R. CERIGHELLI	Agronomie tropicale.
	J. VALENSI	Mécanique expérimentale des fluides.
	P. ROUARD	Physique générale.
	P. DESNUELLE	Chimie biologique.
	M. ABELOOS	Zoologie générale.
	R. MERIGOUX	Physique industrielle.
	P. VINCENSINI	Calcul différentiel et intégral.
	E. CALVET	Chimie générale.
	C. FEHRENBACH	Astronomie.
	A. FAVRE	Mécanique statistique de l'Atmosphère.
	H. CABANNES	Mécanique rationnelle.
	A. GUILLEMONAT	Chimie industrielle.
	J. M. PERÈS	Océanographie biologique.
	G. CARPENI	Chimie M.P.C.
	C. JAUSSERAN	Physique M.P.C.
	R. MOLINIER	Biologie végétale.
	Y. DOUCET	Physique M.P.C.
	J. M. SOURIAU	Méthodes mathématiques de la Physique.
	P. COTTON	Electronique.
	J. METZGER	Chimie S.P.C.N.
	J. TIMON-DAVID	Biologie animale S.P.C.N.
	L. FOURÈS	Mathématiques.
	D. MALE	Physique.
	G. BODIOU	Mathématiques appliquées.
	M. NAUDET	Chimie des corps gras.
	F. NAHON	Mathématiques.

Professeurs sans chaire

MM.	C. Gouvernet	Géologie appliquée.
	L. Savidan	Chimie P.C.B.
	D. Kastler	Physique théorique.
Mlle	C. Clarion	Mécanique des fluides.
MM.	R. Amar	Biologie animale P.C.B.
	P. Bousquet	Physique S.P.C.N.
	A. Julg	Chimie théorique.
	J. Paillard	Psycho-physiologie.
	P. Pesteil	Physique P.C.B.
	S. Wachs	Mathématiques générales (Inst. de Nice).
	J. Chouteau	Physiologie animale.

Maîtres de conférences

MM.	A. Visconti	Physique théorique.
	J. Lefebvre	Chimie M.P.C.
	L. Devèze	Biologie marine.
Mme	S. Taxy	Géologie historique.
M.	M. Blanchard	Mathématiques générales.
Mme	M. L. Furnestin	Biologie animale.
MM.	M. Bertrand	Chimie S.P.C.N.
	J. Trompette	Physique S.P.C.N.
	R. Monier	Chimie biologique.

Chargés de conférences

MM.	P. Benoit	Physiologie.
	B. Gouzon	Physiologie.
	J. Morin	Neurophysiologie.
	V. Charlier de Chilly .	Mathématiques.
	L. Gaffier	Botanique.
Mlle	H. Gavini	Psycho-physiologie.
MM.	P. Jean	Physique.
	J. Senez	Chimie biologique.
Mme	M. Cotton	Mathématiques.
MM.	J. Blanc	Géologie.
	H. Gastaut	Neurophysiologie.
	F. Borel	Mathématiques.
Mlle	S. Gueirard	Pétrographie.
MM.	M. Bezaguet	Chimie.
	R. Molinier	Biologie végétale.
	J. Ricard	Physiologie végétale.
Mme	D. Schachter	Ecologie terrestre et limnique.
Mlle	R. Chandebois	Biologie générale.
Mme	Mattei	Botanique.
Mlles	Lagarde	Chimie générale.
	F. Catzigras	Géologie.

A mes Parents

A Monsieur le Professeur Naudet

Hommage respectueux et reconnaissant.

Qu'il me soit permis de remercier ici Messieurs les Professeurs Desnuelle et Guillemonat qui ont bien voulu faire partie de mon Jury de Thèse.

Mes remerciements vont également à l'Institut des Corps Gras (ITERG) sous l'égide duquel ce travail a été accompli.

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 11

CHAPITRE PREMIER

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA DÉCOLORATION DES CORPS GRAS 13

I. — *Origine, estimation et élimination de la couleur des corps gras* 14
a) Pigments 14
b) Estimation de la couleur 16
c) Principales méthodes de décoloration 18

II. — *L'adsorption* 20
a) Définition et généralités 20
b) Lois générales 21
c) Application aux corps dissous 23
d) Application aux corps gras 24

III. — *Les agents d'adsorption* 25
a) Les terres naturelles 25
b) Les terres activées 25
c) Les charbons actifs 26
d) L'activité des agents d'adsorption. Origine. Mesure 27

IV. — *La pratique de la décoloration* 29
a) Conditions opératoires 29
b) Influence des facteurs mécaniques et physiques 30
c) Influence de l'oxydation 30
d) Influence des non-glycérides 31
e) Influence de l'agent d'adsorption 32

Conclusion 32

CHAPITRE II

RECHERCHE D'UNE EXPRESSION DE LA COULEUR ADAPTÉE AU CONTRÔLE DE LA DÉCOLORATION 35

I. — *Le système trichromatique XYZ* 36
a) Rappel de quelques notions générales 36
b) Détermination des coordonnées trichromatiques 39

II. — *Recherche d'une expression additive de la couleur* 41
a) Position des corps gras sur le diagramme des couleurs 41
b) Propriétés particulières de la brillance 42
c) Utilisation et propriétés additives de la densité intégrale 45
III. — *Différentes expressions de la décoloration* 47

CHAPITRE III

TECHNIQUES OPÉRATOIRES ET DE CONTRÔLE 49

I. — *Huiles* 50
a) Techniques analytiques 50
b) Préparation et caractéristiques 51
II. — *Agents adsorbants* 53
a) Nature et caractéristiques 53
b) Techniques analytiques 53
III. — *Technique de décoloration* 55
a) Matériel 55
b) Mode opératoire 57
c) Influence de l'agitation 57
d) Destin de l'humidité des terres au cours de la décoloration 58

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA DURÉE DE CONTACT ET DE LA TEMPÉRATURE 59

I. — *Essais préliminaires* 60
II. — *Influence de la durée de contact* 61
a) Cinétique de décoloration d'une huile neutre à différentes températures 61
b) Généralisation des résultats 63
c) Cas des huiles brutes hydratées 65
III. — *Influence de la température* 66
a) Décoloration d'huile neutre à des températures croissantes 66
b) Généralisation des résultats 67
c) Cas des huiles brutes hydratées 71

CHAPITRE V

ETUDE DES ISOTHERMES DE DÉCOLORATION 73

I. — *Isothermes de décoloration* 74
a) Forme générale ($c = f(m)$) 74
b) Transformation en coordonnées de Freundlich 75
c) Transformation en coordonnées de Langmuir . 77
d) Mise en évidence des irrégularités 78

II. — *Essai de détermination et d'emploi des coefficients selon Freundlich et selon Langmuir* 80
a) Calcul des coefficients *k* et *n*, 1/A et B/A 81
b) Résultats expérimentaux 83
c) Conclusion 87
III. — *Origine des parties asymptotiques mises en évidence* 88

CHAPITRE VI

Influence des acides gras libres et des savons 91

I. — *Influence des acides gras libres* 92
a) Conditions expérimentales 92
b) Résultats obtenus 92
II. — *Influence des savons* 94
a) Conditions expérimentales 94
b) Résultats obtenus 95

CHAPITRE VII

Modifications du spectre U. V. des huiles au cours de la décoloration 99

I. — *Formes générales des spectres U. V.* 100
a) Huiles brutes 100
b) Huiles neutres et huiles décolorées 101
II. — *Influence de la nature de l'adsorbant* 103
III. — *Influence d'autres facteurs* 104

Résumé et conclusions générales 107

INTRODUCTION

Les techniques industrielles d'obtention des corps gras extrayent des tissus oléifères à côté des triglycérides, de nombreuses impuretés liposolubles. Les corps gras autrefois uniquement consommés ou utilisés à l'état vierge, doivent souvent de nos jours être soumis à des traitements de purification.

Imposée par la couleur souvent sombre et de peu d'éclat des huiles brutes, justifiée par l'adage vrai ou faux qu'une faible coloration est un indice de bonne qualité, préférée dans de nombreux cas aux traitements chimiques trop brutaux, la décoloration par les agents physiques d'adsorption est l'une des opérations fondamentales du raffinage des corps gras. Résultant d'un phénomène dont les lois sont encore mal connues, dépendant de multiples paramètres dont on ignore l'effet, entraînant des pertes importantes qui en élèvent le prix de revient, le blanchiment reste encore trop souvent, malgré les efforts des techniciens, une opération empirique.

Comme il ne paraît pas possible, dans l'état actuel de nos connaissances, d'en mettre en lumière les faits théoriques fondamentaux, seule une investigation systématique de l'influence de tous les paramètres impliqués par le traitement, permettra d'accroître nos connaissances sur cette phase importante du raffinage, et peut-être, de contribuer à la progression de la technologie des corps gras. Le présent travail est consacré à l'étude de l'influence de quelques-uns de ces facteurs. Il comprend huit parties :

1°) Un exposé général sur l'origine, l'estimation et l'élimination de la couleur des corps gras, l'adsorption en

général et dans le cas particulier des corps gras, les agents d'adsorption et la décoloration dans la pratique.

2°) La recherche d'une expression de la couleur adaptée au contrôle de la décoloration.

3°) Une description de la méthode de décoloration au laboratoire et des techniques de contrôle utilisées.

4°) Une étude de l'influence de la durée de contact et de la température.

5°) Une étude détaillée de l'influence de la nature et de la quantité d'agent adsorbant, comprenant une discussion des possibilités d'application à la décoloration des relations quantitatives de l'adsorption.

6°) Une étude de l'influence des acides gras libres et des savons.

7°) Une étude préliminaire sur les modifications du spectre UV des huiles au cours de la décoloration.

8°) Des conclusions générales et une liste bibliographique des ouvrages et articles consultés.

CHAPITRE I

CONSIDÉRATIONS GÉNÉRALES SUR LA DÉCOLORATION DES CORPS GRAS

Pratiquée depuis la plus haute antiquité, l'obtention des corps gras par broyage des graines oléagineuses ou fusion des tissus adipeux des animaux, fut pendant des siècles une opération artisanale, dont nos moulins à huile de Provence sont encore une vivante image. Par suite du développement du machinisme une véritable industrie des corps gras, préoccupée de rendement et de qualité, prit naissance au début du XIX^{e} siècle. Le premier souci des triturateurs fut de diminuer l'huile laissée dans le tourteau et ils firent appel à des techniques de plus en plus efficaces mais aussi souvent de plus en plus brutales (pression à froid, pression à chaud, extraction par solvant). Parallèlement, aux corps gras d'origine locale ou métropolitaine (tels l'huile d'olive ou les suifs) vinrent s'ajouter des matières premières exotiques (arachide, palme, coprah, etc...) donnant des huiles dont les caractères organoleptiques étaient souvent fort différents de ceux des produits usuels. Aussi après les problèmes de rendement se posèrent les problèmes de qualité et l'industrie des corps gras a vu se développer à côté de l'atelier de pression/extraction, le raffinage, timide d'abord, mais dont l'importance ne fait que croître, à tel point qu'à l'heure actuelle, son influence est ressentie à tous les stades antérieurs.

Ensemble complexe, le raffinage comporte à côté des stades de démucilagination, de désacidification, de désodorisation et quelquefois à l'exclusion de ceux-ci, un stade de décoloration. En effet, le consommateur de corps gras alimentaires, l'utilisateur industriel souhaitent recevoir des produits aussi peu colorés que possible ou possédant une teinte bien définie. Ils apprécient également un aspect brillant et limpide qu'ils considèrent a priori comme un critère de bonne qualité. Par la décoloration le technicien cherche non seulement à diminuer la chromaticité du produit, c'est-à-dire à remplacer une teinte plus ou moins dégradée par un gris, mais également à en accroître l'éclat, à le rendre plus brillant en éclaircissant ce gris. Le but essentiel de l'opération est donc l'obtention d'un corps gras de teinte aussi dégradée que possible et cela, par un blanc aussi pur que possible. Le terme de blanchiment, vocable dû à la pratique industrielle, est donc parfaitement justifié.

I. — Origine, estimation et élimination de la couleur des corps gras

a) Pigments

Bien que les triglycérides purs soient incolores, les huiles et graisses naturelles sont presque toujours colorées, par suite de la présence de pigments, ceux-ci pouvant provenir de deux origines différentes :

1) les tissus oléifères végétaux ou les tissus voisins renferment souvent des pigments liposolubles que les triglycérides entraînent avec eux lors de l'obtention des corps gras. Ces pigments naturels engendrent généralement une couleur vive de teinte franche. Parmi les plus fréquemment rencontrés [1] il convient de citer :

— les caroténoïdes, dont le groupement chromophore est constitué par de nombreuses liaisons éthyléniques en position conjuguée et qui, absorbant les radiations bleues et violettes du spectre visible, donnent des solutions dont la teinte évolue du jaune clair lorsqu'ils sont très peu abon-

dants, vers l'orangé lorsque leur proportion augmente. Le type le plus caractéristique en est le β carotène (formule I de la fig. 1);

— les chlorophylles qui doivent leur pouvoir chromophore à leur structure porphynique (formule II de la fig. 1) et qui, absorbant à la fois, mais de façon inégale, dans le violet et le rouge, engendrent à concentration très faible une teinte verte, qui évolue vers le brun rougeâtre lorsque la quantité de chlorophylle augmente;

— des anthocyanosides divers parmi lesquels nous trouverons de nombreux pigments spécifiques, en particulier le gossypol du coton.

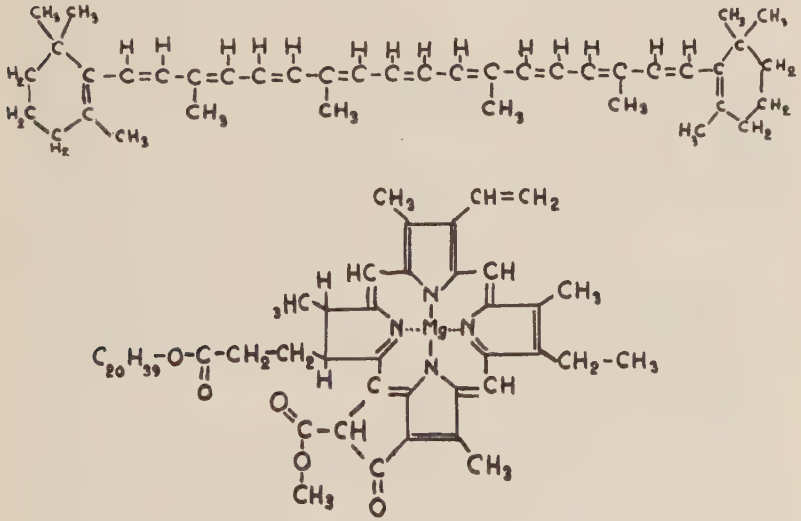

FIGURE 1
Formules du β-carotène (I) *et de la chlorophylle A* (II)

SAMBUC [2] a nettement mis en évidence, que caroténoïdes et chlorophylles coexistent couramment dans les corps gras végétaux. Ces lipochromes se retrouvent par contre rarement dans ceux provenant des animaux, car ceux-ci ne les synthétisent pas et ne peuvent les trouver que dans leur nourriture.

2) A côté de ces pigments naturels, les traitements plus ou moins brutaux auxquels a été soumis le tissu oléifère jusqu'à l'obtention du corps gras, sont susceptibles d'engendrer d'autres pigments, de structure très mal connue et qui proviennent généralement de la dégradation de non-glycérides de l'huile ou des cellules oléifères. Absorbant sur l'ensemble du spectre, mais plus spécifiquement les radiations de courte longueur d'onde, ces pigments confèrent aux corps gras une teinte brun rougeâtre de peu d'éclat. Ils se rencontrent aussi bien dans des corps gras d'origine végétale que dans ceux provenant des tissus animaux.

b) Estimation de la couleur

Tous ces pigments sont doués d'un pouvoir colorant élevé et les corps gras naturels bruts, bien qu'ils soient parfois très colorés, n'en renferment que des quantités extrêmement faibles. Au cours du raffinage et en particulier lors de la décoloration leur concentration décroît. De plus, on a toujours à faire non pas à un pigment, ou même à une catégorie définie de pigments, mais à un mélange complexe. Des techniques analytiques spécifiques pour chaque pigment faisant défaut, on se trouve réduit, pour apprécier la teneur en pigments d'un corps gras ou le résultat de traitements divers, à estimer leur effet global, c'est-à-dire à mesurer la couleur de l'huile.

Rappelons avec Sambuc [2] que l'estimation d'une couleur, c'est-à-dire la traduction chiffrée d'une sensation subjective, qui fait appel aux trois notions de teinte, de saturation et d'éclat, est très délicate. Aux méthodes subjectives arbitraires par comparaison avec des gammes étalons trop utilisées encore, il convient de substituer définitivement des mesures objectives réalisées au moyen de photomètres ou de spectrophotomètres. Dans ce domaine également le recours à des unités arbitraires doit être écarté et on doit s'efforcer d'aboutir à des mesures absolues. Le tracé du spectre complet de transmission, s'il donne de précieux renseignements sur la nature et quelquefois sur la proportion des pigments, ne permet pas de traduire en termes

simples les sensations physiologiques perçues. Par contre, l'expression de la couleur en coordonnées trichromatiques, dont l'unification dans le système XYZ en combinaison avec la source étalon C (correspondant à la lumière du jour) a été réalisée par la Commission Internationale de l'Eclairage en 1931, est extrêmement satisfaisante [2, 3]. C'est à cette méthode d'expression de la couleur que nous aurons recours dans la suite de ce travail. Rappelons ici brièvement que par application des lois de Grassmann, une couleur peut être définie par une combinaison et par une seule de trois couleurs primaires. Les coordonnées trichromatiques définissant de façon absolue une couleur, sont les proportions de chaque primaire, qu'il faut utiliser pour recréer la couleur d'un échantillon, lorsque celui-ci est observé par transmission ou par réflexion dans un flux lumineux de composition déterminée. La détermination des coordonnées trichromatiques s'obtient mathématiquement d'une manière générale à partir de données expérimentales spectrophotométriques, concernant l'ensemble du spectre, données qui, dans le cas des corps gras, peuvent être limitées à quatre mesures effectuées à des longueurs d'onde caractéristiques [2, 4].

L'étude des variations de la couleur pendant les traitements subis par les corps gras, imposent aux méthodes habituelles d'expression de la couleur des sujétions supplémentaires. Il importe en effet de pouvoir relier les variations de couleur aux variations d'un paramètre, les autres conditions expérimentales restant constantes. Ceci ne peut être fait si la couleur est définie à partir de trois variables. Pour que le résultat cherché puisse être obtenu, la couleur doit pouvoir être exprimée en unités additives par un seul nombre. Cela a conduit les chercheurs à des simplifications souvent dangereuses : emploi du rouge Lovibond, soit en association avec un verre jaune constant, soit en maintenant constant le rapport jaune/rouge, emploi de densités optiques mesurées à une longueur d'onde constante (appareils à monochromateurs) ou pour une bande passante déterminée (appareils à filtres). La longueur d'onde, bien qu'elle soit choisie de préférence dans le bleu, varie d'un auteur à l'autre : Pohle et Tierney [5] préconisent 500 mμ,

Grace [6] 440 et 660 mμ, Armstrong [7] 455 et 670, tandis que Laurence [8] adopte 475 mμ. Ce protocole opératoire n'est pas sans inconvénient car la mesure risque de n'être influencée que par un seul pigment et surtout de ne pas tenir compte des variations globales de couleur. La méthode proposée par Jacini [9] évite certains de ces écueils. Cet auteur détermine la densité optique de l'échantillon examiné sous une épaisseur de 10 mm, de 20 mμ en 20 mμ dans l'intervalle 400-700 mμ. Supposant que la densité optique (D_λ) ne peut jamais être supérieure à 4, il calcule la couleur photométrique par la formule :

$$C = 2{,}5 \sum_{\lambda=400}^{\lambda=700} (D_\lambda + D_{\lambda+20})$$

La valeur obtenue est une mesure de l'éclat de la couleur. Dans la suite de ce travail nous proposerons une mesure de couleur dérivée des coordonnées trichromatiques qui nous a donné entière satisfaction.

c) Principales méthodes de décoloration

La diversité des corps gras naturels et des pigments qu'ils renferment, les multiples usages auxquels on les destine, ont conduit à l'élaboration de très nombreuses méthodes de décoloration. Sans vouloir entrer dans l'énumération des procédés qui ont été proposés, et qui bien souvent ne diffèrent entre eux que par d'infimes détails opératoires, indiquons simplement ici que les techniques de décoloration peuvent se diviser en méthodes chimiques dans lesquelles la structure du groupement chromophore est altérée, et en méthodes physiques qui ont pour but l'élimination des pigments sans altération, en principe, de leur structure.

Les *méthodes chimiques* ont le plus souvent recours à la décomposition des pigments par oxydation et pratiquement toutes les sources possibles d'oxygène ont été utilisées, depuis le simple soufflage d'air à chaud [10], jusqu'à l'emploi d'oxydants chimiques violents ou modérés, tels les peracides, les persels ou les chlorites [11]. L'oxydation des

pigments n'est pas sans danger pour les triglycérides eux-mêmes et des précautions opératoires particulières doivent être prises, si l'on veut obtenir une décoloration satisfaisante sans détérioration des chaînes grasses [12].

La réduction des systèmes chromophores a été tentée avec succès. Il est bien connu que l'hydrogénation a une très forte action décolorante [13] et l'emploi de corps réducteurs divers a également été proposé [11].

Tout récemment, Lavigne [14] a étudié avec succès la décoloration des huiles siccatives par bombardement en l'absence d'oxygène, au moyen de particules ionisantes, en particulier rayons γ émis par du cobalt 60.

Les *traitements physiques* ont en général la réputation d'être moins brutaux et sont appliqués plus spécifiquement aux corps gras à usage alimentaire ou à usage industriel noble.

L'adsorption est de toutes les méthodes physiques essayées, celle ayant connu le plus large développement. Elle consiste à mettre l'huile à décolorer en contact avec un agent adsorbant solide, sur lequel viennent se fixer les pigments, puis ensuite à séparer de l'huile décolorée le complexe adsorbant-pigments. Du simple mélange en discontinu de l'huile et de l'agent adsorbant suivi d'une filtration, jusqu'aux procédés continus à contre-courant [15], en passant par la percolation sur une colonne d'adsorbant [16] ou de résines échangeuses d'ions [17] préfabriquée, de nombreuses variantes ont été proposées et utilisées.

Le partage du pigment entre les triglycérides et une phase liquide immiscible, a été aussi envisagé. En particulier dans le procédé Solexol la décoloration du suif [18] est obtenue par traitement au moyen de propane liquide aux environs de la température critique, les pigments précipitant sous forme de boues insolubles.

D'autres phases du raffinage des corps gras, la démucilagination par hydratation et surtout la neutralisation alcaline, exercent un effet décolorant, sans que l'on puisse préciser si l'élimination des pigments dans les sous-produits de raffinage est due à une action chimique ou à un entraînement physique. Cette décoloration paraît, d'après

de nombreuses constatations expérimentales, s'exercer plus spécialement sur les pigments de dégradation, les pigments naturels restant préférentiellement dans la phase grasse. Au cours de la neutralisation alcaline, l'effet décolorant paraît être surtout exercé par la soude mise en excès par rapport à l'acidité à neutraliser et il semble [19] qu'il faille tenir compte beaucoup plus de l'excès relatif que de l'excès absolu d'agent alcalin. En raison de cette action décolorante qui se surajoute à leur rôle propre, démucilagination et neutralisation alcaline, lorsqu'elles sont effectuées, précèdent en général la décoloration proprement dite.

II. — L'adsorption

a) Définition et généralités

L'adsorption est un phénomène très général intéressant les systèmes hétérogènes que l'on peut définir [20] comme un accroissement de concentration interfaciale.

L'adsorption aux interfaces mettant en jeu un solide, que nous considèrerons seule ici, présente la particularité suivante, très utilisée en pratique : en raison de l'importance des champs de forces superficiels, la liaison entre le solide et les molécules adsorbées est suffisamment stable pour que, lors de la séparation du solide et de la phase avec laquelle il était en contact, le premier entraîne avec lui la substance adsorbée. Si l'adsorbant et le corps adsorbé sont remis au contact de la même phase, dépourvue ou appauvrie en corps adsorbable, il peut y avoir désorption et retour du corps adsorbé dans la phase environnante. Adsorption et désorption peuvent être simultanées, le phénomène est alors réversible et aboutit à un équilibre dont la position dépend des conditions expérimentales.

L'importance de l'adsorption est, entre autres facteurs, fonction de l'aire de l'interface, c'est-à-dire en première approximation du poids de l'agent adsorbant. Dans la majorité des cas, elle décroît par élévation de la température; l'adsorption est donc un phénomène exothermique,

la chaleur d'adsorption étant, lorsqu'elle peut être déterminée, une constante tout à fait spécifique [21].

La nature des forces superficielles provoquant l'adsorption est variée et permet de distinguer entre l'adsorption dite physique ou moléculaire, due aux forces de Van der Waals, dont la chaleur spécifique est toujours inférieure à 5.000 cal/molécule, et l'adsorption dite chimique (ou chimisorption) résultant de la création de liaisons d'électrovalence ou de covalence, qui peut ne pas être réversible et dont la chaleur spécifique peut varier entre 10.000 cal/molécule et 200.000 cal/molécule.

b) Lois générales [21]

L'adsorption est un phénomène extrêmement complexe mettant en jeu de très nombreux facteurs. Son étude se simplifie cependant notablement lorsque l'on considère uniquement les phénomènes se déroulant dans une enceinte finie entre un gaz pur et un adsorbant solide. Les recherches expérimentales réalisées dans ce domaine ont permis d'établir certaines relations entre les divers facteurs entrant en jeu. Ces relations ont été ensuite étendues à l'adsorption des mélanges de gaz, puis à celle des corps dissous. Rappelons brièvement les principaux résultats obtenus : L'adsorption d'un gaz par un solide aboutissant généralement à un équilibre, une masse donnée de solide fixe dans des conditions données une quantité donnée de gaz. La quantité de gaz adsorbée dépend, entre autres, de la température et de la pression du gaz. A température constante on peut tracer, pour un gaz et un solide donné, la courbe de variation avec la pression d'équilibre de la quantité de gaz adsorbée par l'unité de masse du solide sous une forme physique donnée. C'est l'*isotherme d'adsorption.* Ces isothermes peuvent avoir cinq formes principales dont le type représenté sur la figure 2 est le plus courant et a été le plus étudié.

Dans ce type d'isothermes, l'adsorption paraît tendre vers une limite quand la pression s'élève et diverses formules ont été proposées pour en rendre compte. Partant sur des bases uniquement empiriques, mais qui ont été

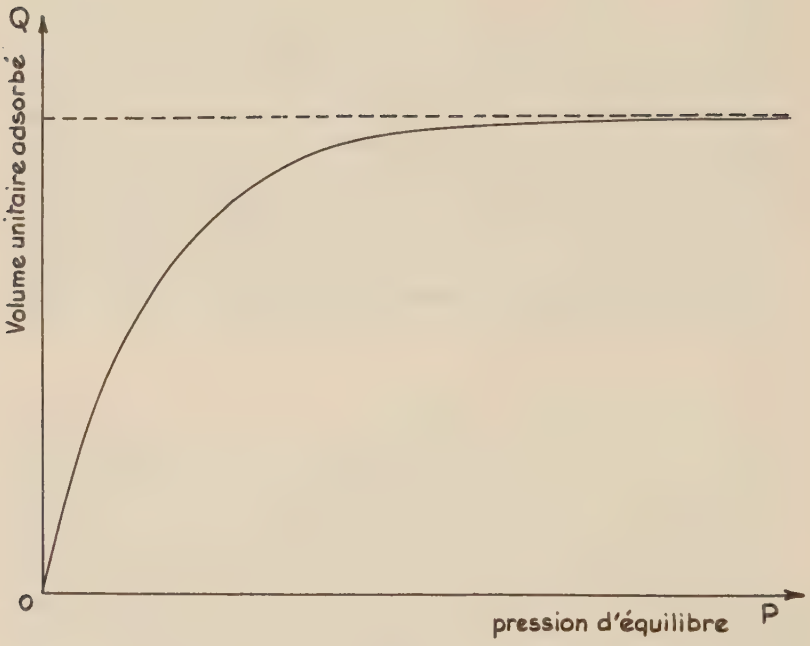

FIGURE 2
Forme courante de l'isotherme d'adsorption

justifiées en partie récemment, FREUNDLICH [22] le premier a proposé la relation :

$$q = k\,P^{1/n}$$

liant la quantité q de gaz adsorbé par l'unité de masse d'adsorbant à la pression résiduelle P du gaz, k et n étant deux constantes dépendant à la fois de l'adsorbant et de l'adsorbat. La relation de Freundlich a rendu et rend encore de grands services, mais tombe en défaut si le domaine de pression où l'on travaille est suffisamment étendu. Partant de l'hypothèse que la couche adsorbée était monomoléculaire, LANGMUIR [23] aboutit par un raisonnement théorique à l'équation :

$$q = \frac{A\,P}{1 + BP}$$

où A et B sont deux autres constantes dépendant égale-

ment de l'adsorbant et de l'adsorbat. La théorie de Langmuir a été reprise et étendue à l'adsorption des gaz en couches multimoléculaires par Brumauer, Emmet et Teller [24]. Leur formule générale dite formule B.E.T. permet de rendre compte d'une manière satisfaisante de tous les types d'isothermes rencontrés. Elle fait toutefois intervenir certains paramètres qui limitent, actuellement, son application au cas de l'adsorption des gaz. Précisons ici enfin que la transformation en relation logarithmique de l'équation de Freundlich :

$$\log q = \frac{1}{n} \log P + \log k$$

ou l'utilisation des inverses dans celle de Langmuir :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{A} \times \frac{1}{P} + \frac{B}{A}$$

conduisent à des relations linéaires qui permettent d'une manière simple le calcul des constantes caractéristiques.

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption peut se faire de deux manières différentes : soit à *pression constante* (courbes isobares) en comparant les quantités adsorbées sous une même pression d'équilibre, soit à *quantité de gaz adsorbée constante* (courbes isostères ou isochores) en comparant les pressions d'équilibre à différentes températures. Ces dernières permettent de calculer la chaleur d'adsorption, utilisée entre autres dans la théorie B.E.T.

c) Application aux corps dissous

L'étude théorique de l'adsorption des corps dissous est à peine ébauchée. A côté des molécules du ou des corps dissous, s'adsorbent également et quelquefois concurremment les molécules du solvant. En pratique, on se limite aux cas où le soluté est beaucoup plus adsorbable que le solvant.

Les relations mathématiques mises en évidence dans le cas des gaz ont été étendues à l'adsorption des corps dissous. On relie très fréquemment, dans les cas où un

équilibre paraît atteint, par la relation de Freundlich, la concentration finale c du corps dissous et la quantité $\frac{x}{m}$ de soluté fixée par l'unité de masse du solide immergé (x représentant le poids du corps dissous adsorbé et m la masse totale de l'adsorbant). L'accord n'est d'ailleurs le plus souvent qu'approximatif. La formule de Langmuir permet d'interpréter aussi de nombreux faits expérimentaux. En particulier elle rend mieux compte de ce que souvent l'adsorption paraît tendre vers une limite quand la concentration du soluté va en croissant. L'existence démontrée de couches polymoléculaires à la surface du solide est toutefois difficilement compatible avec l'application de la formule de Langmuir.

d) Application aux corps gras

Les lois relatives à l'adsorption des corps dissous peuvent être appliquées sous certaines réserves au cas très particulier de la décoloration des corps gras. Nous avons en effet précédemment rappelé que la multiplicité des pigments présents à des concentrations très faibles dans les huiles, imposait leur détermination globale par l'intermédiaire de leur effet, c'est-à-dire de la couleur des huiles. Cette mesure de couleur doit répondre aux conditions que nous avons précisées.

Il est bien connu que les triglycérides eux-mêmes sont adsorbables par les terres (dégraissage des laines brutes par les terres à foulon). De plus, la présence dans les corps gras soumis à l'action des agents d'adsorption, de non-glycérides souvent polaires ou de produits d'oxydation des chaînes grasses, complique encore le phénomène. En effet, ces divers corps s'adsorbent concurremment ou même quelquefois préférentiellement aux pigments, tandis que les mesures de couleur ne sont affectées que par les seuls pigments. L'emploi des mesures de couleur dans les relations quantitatives de l'adsorption ne devient plus, alors, que très approximatif.

III. — Les agents d'adsorption

L'industrie des corps gras utilise pour la décoloration trois types principaux d'agents adsorbants :

— les terres naturelles,
— les terres activées,
— les charbons actifs ou noirs.

a) Les terres naturelles

C'est vers 1880 que les « terres à foulons » furent employées pour la première fois [25] pour la décoloration des huiles végétales. Depuis le début du XX^e^ siècle, elles furent peu à peu supplantées par les « terres activées ».

Ces « terres naturelles » par leur nature minéralogique, se classent parmi les attapulgites et les sépiolites [26]. Du point de vue chimique, ce sont essentiellement des silicates et hydrosilicates d'alumine, contenant également sous diverses formes du magnésium, du fer, des métaux alcalins et alcalino-terreux [27]. Leur conditionnement est simple, le produit brut étant simplement après séchage broyé, en poudre fine.

Leur pouvoir décolorant est faible : on doit utiliser un pourcentage élevé par rapport à l'huile à décolorer, ce qui oblige à utiliser un matériel de filtration à grande capacité de sédiments et entraîne une rétention considérable d'huile dans les gâteaux de filtration [1].

b) Les terres activées

Pour palier aux inconvénients liés au faible pouvoir décolorant des terres naturelles, des essais d'activation furent entrepris dès la fin du XIX^e^ siècle. Le traitement des terres naturelles limité à un chauffage destiné à chasser l'eau qu'elles contenaient ne donna que des résultats insuffisants [28]. Un hasard mit l'industrie allemande, qui cherchait à utiliser d'importants gisements d'argiles impropres

(1) Il est couramment admis pour les installations usuelles de filtration que les terres naturelles ou activées retiennent leur poids d'huile.

à la céramique, sur la voie des traitements chimiques. Leurs chercheurs constatèrent que ceux-ci permettaient de conférer à des terres normalement pas ou très peu actives, des pouvoirs décolorants élevés nettement supérieurs à celui des terres naturelles [26].

Ces terres activables proviennent, comme les argiles, de la décomposition des roches volcaniques. Les types Montmorillonite et Bentonite sont les plus recherchés. Les procédés d'activation comprennent toujours après une purification de l'argile brute, un traitement par un acide minéral fort suivi d'un lavage, d'un séchage, et enfin d'un broyage qui donne au produit la granulométrie désirée. Wittka [29] préconise le traitement à l'acide chlorhydrique, car celui-ci et ses sels sont faciles à éliminer par lavage. Mukherjee [30] ne trouve pas de différence notable dans l'emploi de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique pour l'activation des argiles indiennes. Castros y Ramos et coll. [31] pour leur part estiment que le résultat optimum résulte de deux traitements consécutifs : le premier à l'acide sulfurique, l'autre à l'acide chlorhydrique. Il faut signaler ici que les terres activées, du fait des traitements subis, ont une réaction acide, tandis que les terres naturelles ont une réaction neutre ou faiblement basique. De plus, si volontairement ou non, le lavage après activation a été insuffisant, les terres activées peuvent contenir encore des traces d'acide minéral libre.

L'accroissement du pouvoir décolorant par rapport aux terres naturelles permet l'utilisation pour un résultat identique d'une quantité moindre de terre, ce qui a pour conséquence de diminuer le volume des sédiments et l'entraînement d'huile.

c) Les charbons actifs

Les propriétés adsorbantes des charbons actifs, bien que connues depuis fort longtemps, ne furent utilisées en huilerie pour la décoloration qu'après 1920 environ [32]. Quelle que soit leur origine, ils sont doués d'une activité bien supérieure à celle des terres.

Résultant de la carbonisation de matières organiques

très variées d'origine animale, végétale, ou minérale, ils subissent ensuite des traitements d'activation par voie chimique ou physique [28]. L'activation chimique consiste essentiellement en une oxydation sélective entre 600° et 1000° par des gaz tels la vapeur d'eau, l'oxyde de carbone, etc. Dans le second cas les matériaux bruts sont imprégnés par un déshydratant, acide phosphorique ou chlorure de zinc par exemple puis sont portés à haute température. Un lavage ultérieur élimine le corps d'imprégnation.

Le pouvoir décolorant élevé des charbons actifs permet de les employer à des doses minimes. Mais leur granulométrie extrêmement fine les rend difficiles à séparer par filtration. Aussi les utilise-t-on généralement en mélange avec un adjuvant de filtration inerte.

L'action des terres activées et des charbons paraît d'ailleurs être complémentaire et il n'est pas rare de les voir employer en mélange [16].

d) L'activité des agents d'adsorption - Origine - Mesure

D'où provient l'activité de ces différents agents d'adsorption ? Aucune corrélation n'a pu être établie entre leur formule chimique et leurs propriétés adsorbantes [27, 28, 33]. Par contre, l'état physique et surtout la surface spécifique de l'adsorbant semblent être des facteurs prédominants mais sans qu'aucune relation quantitative ou même qualitative puisse être dégagée [34].

A côté du choix très important de la matière première, les conditions d'activation et de conditionnement ont un rôle primordial. En particulier, Eckart et Wirzmueller [35], ainsi que Soyer [36], ont montré qu'il existait pour une terre donnée une quantité d'acide et un temps de contact optimum. Par ailleurs, après d'autres, Jancik [37] insiste à son tour sur l'importance de la température de séchage, tandis que Mukherjee [30] met en évidence le rôle de l'acidité résiduelle des terres activées.

Ayant recours à la relation de Freundlich, qu'ils utilisent d'ailleurs sous la forme simplifiée :

$$\frac{x}{m} = k\, c^n$$

justifiée par le fait que n varie dans de faibles limites au voisinage de l'unité, (pratiquement entre 0,2 et 5) et dans laquelle c et x représentent respectivement la couleur finale de l'échantillon et la quantité de couleur enlevée, divers auteurs [38, 39, 40] ont cherché à lier les propriétés de l'agent d'adsorption aux constantes k et n de cette équation. Sur le plan qualitatif, les résultats obtenus sont très variables, et BAILEY [27] montre que k est une mesure de l'activité de l'adsorbant et qu'il exprime la quantité de couleur éliminable par la quantité unitaire d'agent adsorbant au niveau de couleur finale égal à 1, tandis que n traduit l'affinité des pigments pour l'adsorbant et exprime, de plus, jusqu'à quelle limite les dernières traces de corps dissous pourront être éliminées par l'agent d'adsorption. Etant donné deux adsorbants ayant même coefficient n et des coefficients k_1 et k_2 différents, les quantités de chacun de ces produits qu'il faudra faire agir sur un même substrat pour obtenir n'importe quel taux de décoloration, seront toujours dans le rapport k_2/k_1. k étant constant, plus n est grand, plus la décoloration d'une huile très colorée est importante, mais plus la couleur finale vers laquelle on tend est élevée.

Toutefois, les essais réalisés ont été conduits dans des conditions matérielles souvent fort mal définies et différentes les unes des autres; de plus, aussi bien les substrats devant être décolorés que les agents d'adsorption ou les mesures de couleur varient d'un auteur à l'autre. Il s'ensuit que sur le plan quantitatif les résultats expérimentaux ne sont pas comparables entre eux et que les valeurs affectées aux coefficients n'apportent aucune indication sur le pouvoir décolorant.

Devant la difficulté pour ne pas dire l'impossibilité, malgré les tentatives faites, de lier le pouvoir décolorant d'un agent adsorbant à une caractéristique quelconque, les techniciens ont eu recours à des tests empiriques, pratiqués au laboratoire dans des conditions très précises (norme AOCS [41] par ex.). Ces tests leur permettent soit de comparer entre eux des agents d'adsorption différents, soit d'apprécier l'aptitude d'une huile à la décoloration; mais il est nécessaire de préciser ici que ces tests n'ont qu'une

valeur de comparaison instantanée et qu'il convient en toutes circonstances de rattacher les essais à un agent adsorbant de référence.

IV. — La pratique de la décoloration

Généralement effectuée après la neutralisation alcaline lorsque celle-ci est pratiquée, appliquée directement à des huiles brutes ou simplement démucilaginées dans les autres cas, la décoloration par adsorption peut être réalisée dans des conditions opératoires assez diverses et les résultats de l'opération dépendent de nombreux facteurs encore mal connus, et ainsi que l'a précisé Rich [42], « on ne pourra l'améliorer tant que l'on n'en connaîtra pas à fond le mécanisme ».

a) Conditions opératoires

Les unités de décoloration furent à l'origine simplement constituées par des batteuses à l'air libre où l'huile était chauffée et agitée en présence de la terre puis, au bout d'un laps de temps convenable, envoyée sur un filtre-presse. Aux batteuses à l'air libre, succédèrent assez rapidement les batteuses sous vide ou en atmosphère inerte, qui permettent de protéger l'huile de l'oxydation. Les techniques discontinues sont remplacées peu à peu par des procédés continus de décoloration [43] s'intégrant à la suite des chaînes continues de neutralisation, et l'on envisage également le travail à contre-courant dont le principe est justifié par la remarque suivante [27] : « La réaction d'adsorption est une réaction d'équilibre, le même adsorbant saturé pour une huile donnée, pourra, en contact avec une huile plus colorée que la précédente, adsorber encore des pigments jusqu'à atteindre un deuxième état d'équilibre ». Ces procédés continus à contre-courant ont, comme l'a récemment montré Singleton [15], l'avantage pour une même couleur finale de réduire la consommation en adsorbant et par là même de diminuer les pertes en huile entraînée.

b) Influence des facteurs mécaniques et physiques

L'agitation doit assurer un contact intime entre le corps gras et l'adsorbant et éviter en particulier la sédimentation de celui-ci au fond de la batteuse [28]. Son importance, niée par certains [44], est cependant grande.

L'adsorption n'est pas un phénomène instantané, surtout si l'adsorption physique se double de chimisorption. Les auteurs sont cependant d'accord pour estimer que l'état d'équilibre est très rapidement atteint, les durées de contact indiquées variant de 10 minutes [27, 28] à 20, voire 30 minutes [6, 7, 8, 31, 44]. Exceptionnellement Ukil et Goswanni [45] ont préconisé 45 minutes pour le blanchiment de l'huile de moutarde.

L'adsorption étant une réaction exothermique, il semblerait qu'il y ait intérêt à travailler à basse température [16]. Mais la nécessité de faciliter la filtration en abaissant la viscosité de l'huile, ainsi que le désir de bénéficier des effets thermiques favorables à la destruction de certains pigments, ont conduit à travailler nettement au-dessus de l'ambiance. Les opinions émises divergent toutefois quant à la température à atteindre. 100° semble être cependant assez couramment admis, sous atmosphère inerte ou sous vide [6, 7, 44]; au-delà, des réversions de couleur peuvent se produire. Laurence et coll. [8], Baldwin [46], James [47], trouvent une température optimum variable en fonction de la nature de la terre et préconisent 100° pour les terres naturelles et 120° pour les terres activées.

Comme dans beaucoup d'autres opérations d'huilerie, la température de décoloration semble être un cas d'espèce dépendant à la fois du corps gras à décolorer, de l'agent adsorbant utilisé et du matériel mis en œuvre.

c) Influence de l'oxydation

Parmi les facteurs extérieurs susceptibles d'influer sur la décoloration, une place à part doit être réservée à l'oxydation. En effet, si certains pigments tels les caroténoïdes sont décolorés par l'action de l'oxygène, celui-ci a sur d'autres pigments un effet contraire exaltant parfois leur cou-

leur ou surtout les stabilisant contre l'adsorption. De plus, l'oxydation porte également sur les chaînes grasses et modifie non seulement leur structure chimique, mais aussi leur comportement vis-à-vis de l'agent adsorbant. Ces effets néfastes de l'oxydation ont été particulièrement mis en évidence par King et Wharton [48] pour les huiles fluides et par Rich et Greentree [42] pour les suifs. Leurs résultats justifient pleinement le travail sous vide ou en atmosphère inerte à peu près unanimement employé. Une cause particulière d'oxydation semble être l'air occlus dans la terre; aussi de nombreux procédés modernes prévoient-ils de désaérer sous vide les terres avant de les introduire dans l'huile [15, 49].

d) Influence des non-glycérides

Les corps gras soumis à la décoloration contiennent des non-glycérides. La nature et la quantité de ceux-ci dépendent non seulement de la nature du corps gras lui-même mais également des traitements préalables auxquels il a été soumis. Peu d'indications sont fournies par la littérature sur ce point.

Les auteurs semblent néanmoins d'accord pour considérer comme négligeable, sinon nulle, l'influence des acides gras libres. Les savons restant dans l'huile après neutralisation alcaline, sont par contre rendus responsables [28], non seulement des difficultés de décoloration, mais également dans certaines huiles neutres décolorées de l'augmentation d'acidité libre. L'action des phosphatides ne paraît avoir été mentionnée nulle part. Il en est de même de l'état antérieur d'oxydation du corps gras, les effets de celui-ci étant le plus souvent confondus avec ceux de l'oxydation en cours de décoloration. On sait néanmoins que les corps gras oxydés se décolorent mal et que la teneur en acides oxydés de l'huile retenue par la terre est supérieure à celle de l'huile non décolorée [12].

e) Influence de l'agent d'adsorption

Le choix de l'agent d'adsorption et de la quantité qui doit être utilisée sont fonction, d'une part, du corps gras à décolorer et, d'autre part, de la couleur finale désirée. L'humidité des terres décolorantes paraît jouer un rôle dans le processus de décoloration [50, 51] ; une teneur de 10 à 15 % est généralement indiquée comme la plus favorable [52].

La nature de l'agent d'adsorption et plus spécialement l'activation préalable des terres, influe sur les caractéristiques de l'huile décolorée [53]. Les huiles à décolorer renferment en effet toujours en quantité généralement très faible mais variable des hydroperoxydes linoléiques qui proviennent du contact difficilement évitable des triglycérides avec l'oxygène de l'air. La présence de ces hydroperoxydes linoléiques à structure conjuguée est décelée par l'apparition dans le spectre d'absorption dans l'UV d'un pic caractéristique à 232 mμ [53]. Il a été constaté après traitement par des terres décolorantes activées que, en dehors de toute oxydation ultérieure, l'intensité de l'absorption à 232 mμ diminue tandis qu'apparaissent dans la région de 265-270 mμ les pics caractéristiques des systèmes triéniques conjugués [54]. Le phénomène ne se produirait pas avec les noirs décolorants. Les systèmes triéniques formés proviendraient de la transformation des hydroperoxydes linoléiques sous l'influence de l'acidité minérale des terres [55]. Ils seraient responsables entre autres des réversions de goût observées au stockage après désodorisation [56]. Aucune explication complète de ce phénomène ni de ses conséquences n'a toutefois encore été donnée.

Conclusion

Les faits que nous venons d'exposer et de discuter brièvement montrent que la décoloration des corps gras met en jeu de très nombreux facteurs dont l'influence sur le phénomène principal, l'adsorption, est fort mal connue. Non seulement une décoloration réalisée dans des condi-

tions défectueuses n'atteindra le but cherché qu'au prix de pertes élevées, mais elle risque fort de provoquer une altération des chaînes grasses. Les progrès que l'on pourra réaliser dans l'un ou l'autre de ces domaines découleront d'une étude systématique totale de tous les facteurs entrant en jeu. Au cours du travail dont on trouvera le détail ci-après, après avoir recherché une méthode satisfaisante d'expression de la couleur, nous nous sommes efforcés de mettre en lumière l'influence de certains de ces paramètres.

CHAPITRE II

RECHERCHE D'UNE EXPRESSION DE LA COULEUR ADAPTÉE AU CONTROLE DE LA DÉCOLORATION

Dans le premier chapitre de cette thèse nous avons rappelé que le contrôle de la décoloration des corps gras ne pouvait se faire, étant donné la multiplicité des pigments et leur très faible concentration, que par l'intermédiaire de la mesure de la couleur. Celle-ci, en plus des impératifs habituels, définis par Sambuc [2] : objectivité, reproductibilité et sensibilité, doit satisfaire à la condition supplémentaire suivante : être exprimée par un seul nombre en unités additives. Cette condition est indispensable si l'on désire étudier avec précision la décoloration car c'est seulement ainsi qu'il devient possible de tracer des courbes matérialisant les variations de couleur en fonction des variations du paramètre étudié.

La détermination trichromatique des couleurs, que nous avons adoptée, conduit, dans le cas particulier des corps gras en cours de décoloration, à une expression simplifiée qui satisfait pleinement à l'ensemble de ces impératifs.

I. — Le système trichromatique XYZ

a) Rappel de quelques notions générales [57, 58]

La couleur de nos échantillons a été déterminée grâce au système trichromatique X Y Z, élaboré en 1931 par la Commission Internationale de l'Eclairage, par rapport à la source étalon « lumière du jour » dite source C. Rappelons que les systèmes trichromatiques en général permettent de représenter n'importe quelle couleur par la combinaison de trois sources primaires indépendantes. Dans le système X Y Z le choix des trois primaires a été tel que :

1°) la source rayonnant des quantités égales d'énergie pour toutes les longueurs d'onde (source équiénergie) est figurée par le centre de gravité du triangle représentatif;

2°) la brillance est confondue avec l'une des coordonnées trichromatiques; le facteur de luminosité de cette coordonnée est donc égal à 1; il est nul pour les deux autres ;

3°) afin de ne pas rencontrer de valeurs négatives le triangle représentatif est circonscrit à la courbe des couleurs spectrales.

La couleur d'un corps examiné par transparence est alors donnée par ses coordonnées trichromatiques :

$$\begin{aligned} X &= \int_{\lambda=380}^{\lambda=780} TE_c\, \bar{x} d\lambda \\ Y &= \int_{\lambda=380}^{\lambda=780} TE_c\, \bar{y} d\lambda \\ Z &= \int_{\lambda=380}^{\lambda=780} TE_c\, \bar{z} d\lambda \end{aligned} \qquad (1)$$

T étant la transmission de l'échantillon à la longueur d'onde considérée et les expressions telles que $E_c\, \bar{x}$ définissant la quantité d'énergie correspondant à chaque primaire émise par la source à cette longueur d'onde. La brillance de la lumière émergente ou *luminosité* du corps transparent est confondue avec la coordonnée Y.

L'utilisation de trois variables conduisant à une représentation spatiale, il est commode de lui substituer une représentation plane, basée principalement sur la chroma-

ticité de la couleur. Pour cela, chaque coordonnée est divisée par la somme des coordonnées. On obtient ainsi trois nouvelles valeurs dites « coefficients trichromatiques » et définies par les relations (2) :

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$
$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \qquad (2)$$
$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

avec de plus $x + y + z = 1$.

Deux coefficients trichromatiques associés à la brillance définissent toujours de façon unique et absolue la couleur de l'échantillon. Les coefficients trichromatiques permettent la représentation triangulaire plane des couleurs. En pratique on utilise une représentation à axes orthogonaux. Les points représentatifs des lumières monochromatiques déterminent une courbe dite courbe spectrale. Toute couleur, y compris la source lumineuse (ou blanc étalon), définie par sa chromaticité, est figurée par un point situé à l'intérieur de la courbe des couleurs spectrales et de la ligne des pourpres. Les propriétés générales des représentations triangulaires permettent de montrer que toute couleur figurée par un point K peut être considérée comme un mélange du blanc représenté par le point C et d'une lumière monochromatique S, si les points C, K et S sont alignés. La longueur d'onde de la lumière spectrale S prend alors le nom de longueur d'onde dominante (λ_{dom}). La quantité de lumière spectrale dans 100 unités de lumière totale est appelée pureté de la couleur (P %). Elle est donnée par la relation :

$$P\ \% = \frac{\overline{CK}}{\overline{CS}}$$

Bouma [57] a précisé que les trois sensations physiologiques de teinte, de saturation et d'éclat peuvent être assimilées aux trois variables λ_{dom}, P % et Y. La chromaticité des couleurs représentées en C, K et S est donnée

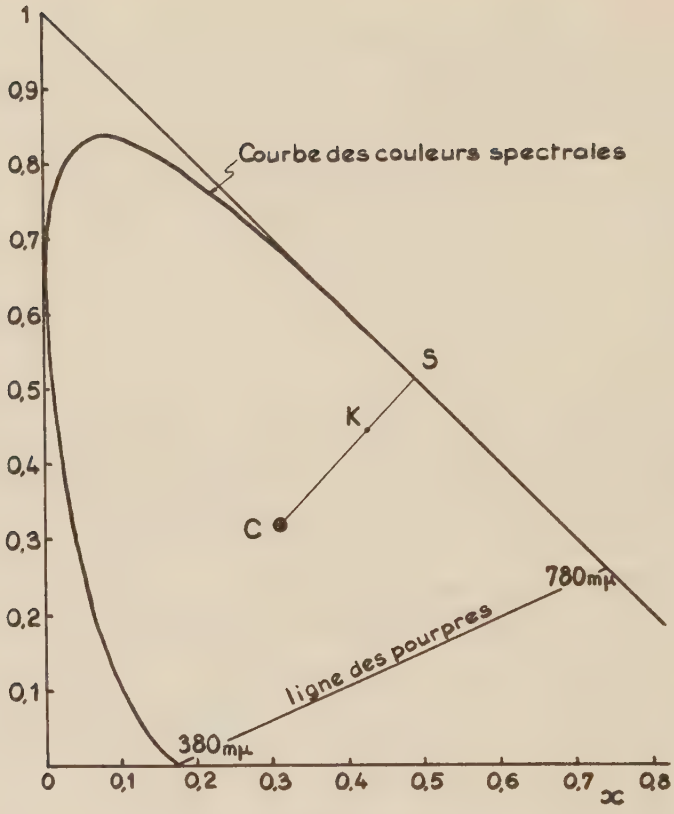

FIGURE 3
Triangle des couleurs dans le système XYZ

par les coefficients trichromatiques x_C, y_C, x_K, y_K, x_S et y_S qui sont également les abscisses des points figuratifs dans le diagramme (x, y). Il est alors possible d'écrire les relations (3).

$$P\,\% = \frac{\overline{CK}}{\overline{CS}} = \frac{x_K - x_C}{x_S - x_C} = \frac{y_K - y_C}{y_S - y_C}. \qquad (3)$$

Sur la figure 4 nous avons représenté les droites correspondant aux longueurs d'onde dominantes constantes et les courbes de pureté égales, courbes qui sont homothétiques à la courbe spectrale.

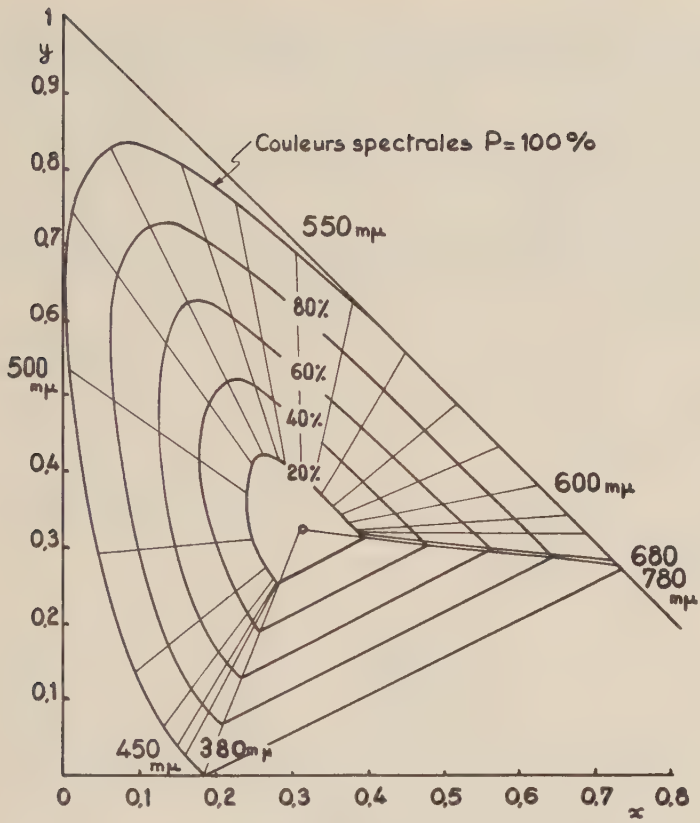

FIGURE 4
Droites de longueur d'onde dominante constante et courbes de pureté égale dans le système XYZ

b) DÉTERMINATION DES COORDONNÉES TRICHROMATIQUES

Pour la détermination des coordonnées trichromatiques nous avons eu recours à la technique simplifiée de SAMBUC et NAUDET [4]. Nous avons utilisé un photomètre de Blet modifié et équipé de quatre filtres interférentiels de longueurs d'onde nominales :
R = 624 mμ; G = 552 mμ; B = 495 mμ; et V = 444 mμ, selon le mode opératoire strict indiqué par SAMBUC [2] et que nous rappelons ci-après brièvement :

Les échantillons mesurés doivent être parfaitement limpides. L'huile est examinée en cuves à faces parallèles de 1 cm d'épaisseur. On détermine la transmission (T %) pour chacun des quatre filtres par rapport à du tétrachlorure de carbone pur et sec. Trois cas sont possibles :

1) la transmission est comprise entre 20 et 80. La lecture est conservée;

2) la transmission est supérieure à 80. La mesure doit être précisée en cuves de 2 cm si la transmission initiale est inférieure à 90, de 5 cm si elle est supérieure;

3) la transmission est inférieure à 20. La mesure doit être précisée en diluant l'échantillon dans un égal volume de solvant si la transmission initiale est supérieure à 10, dans quatre volumes dans le cas contraire.

Les résultats ainsi obtenus sont ensuite rapportés à l'huile pure examinée en cuves de 1 cm par application de la loi de Beer-Lambert. Cette loi est exprimée par l'une ou l'autre des formules :

$$\frac{T_{v,e}}{100} = \left(\frac{T_1}{100}\right)^{v \cdot e} \qquad \text{ou} \qquad D_{v,e} = D_1 \cdot v \cdot e$$

dans lesquelles T_1 et D_1 désignent les transmissions ou densités optiques de la substance pure examinée sous une épaisseur de 1 cm et $T_{v,e}$ et $D_{v,e}$ les transmissions ou densités optiques de la même substance, examinée à la concentration v, sous une épaisseur de e cm. En pratique nous avons utilisé des tables calculées à l'avance nous donnant directement la correspondance entre $T_{v,e}$ et T_1.

A partir des mesures de transmission T_R, T_G, T_B et T_V ainsi obtenues, les coordonnées trichromatiques sont calculées en utilisant les équations pratiques :

$$X = 0{,}48\ T_R + 0{,}32\ T_G + 0{,}18\ T_V$$
$$Y = 0{,}21\ T_R + 0{,}62\ T_G + 0{,}17\ T_B$$
$$Z = 0{,}27\ T_B + 0{,}91\ T_V$$

dont les coefficients numériques ont été déterminés selon le processus décrit par Sambuc et Naudet [59]. Rappelons que les valeurs XYZ telles qu'elles sont définies ici ne sont pas les valeurs absolues elles-mêmes des coordonnées trichromatiques mais leurs valeurs relatives (en %) par rapport à la brillance de la source étalon.

II. — Recherche d'une expression additive de la couleur

a) Position des corps gras sur le diagramme des couleurs

Lorsque sur le diagramme des couleurs on porte les points représentatifs de divers échantillons d'huiles brutes on constate (fig. 5) que ceux-ci se groupent dans un étroit triangle auquel Sambuc [2] a donné comme sommets, d'une

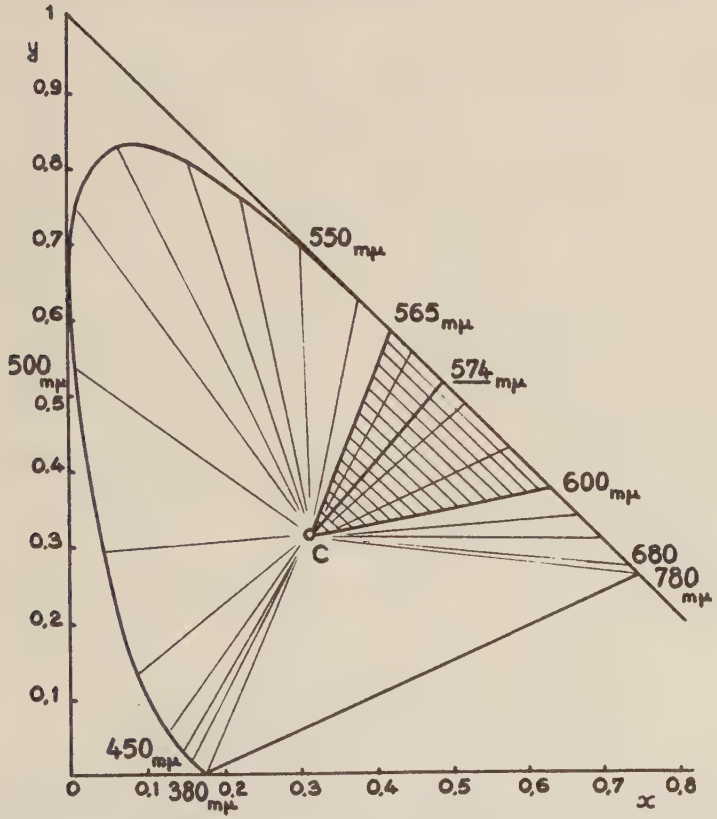

Figure 5
Localisation dans le triangle des couleurs (XYZ)
de divers échantillons d'huiles brutes (d'après Sambuc [2])

part le point C et d'autre part les points de la courbe spectrale correspondant aux longueurs d'onde 565 mμ et 600 mμ; ce qui fait que les huiles habituellement qualifiées par le non-spécialiste de « vertes » ou de « rouges » sont en réalité jaune-verdâtre ou jaune-orangé.

b) Propriétés particulières de la brillance

Dans le très petit domaine limité par le pointillé sur la figure 5 et que nous représenterons toujours agrandi, suivons à présent le cheminement d'une huile en cours de

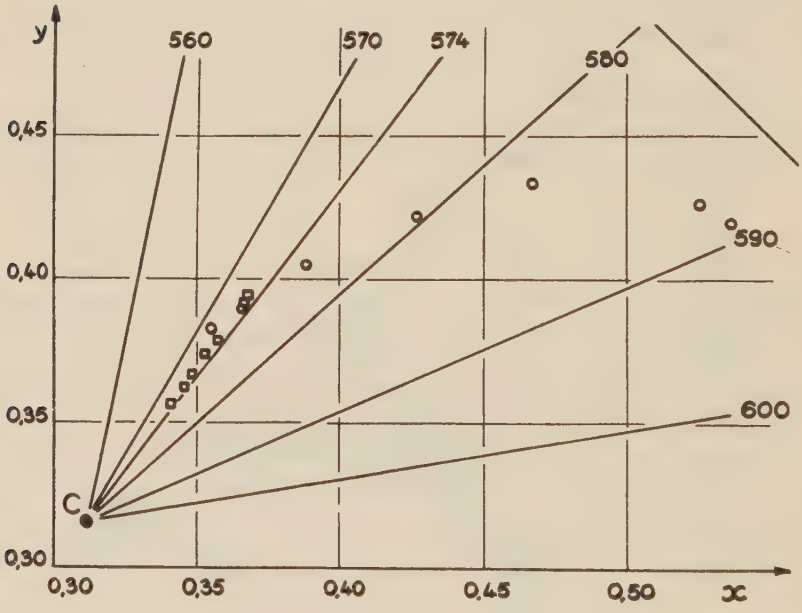

Figure 6
Localisation sur le diagramme des couleurs (XYZ) d'échantillons d'huile en cours de décoloration

décoloration. Ce traitement, comme il est possible de le constater en examinant la figure 6, nous conduit toujours, quelle que soit la chromaticité de l'huile de départ, à des huiles jaunes plus ou moins dégradées.

Que l'huile traitée soit à l'origine « rouge » ou « verte » sa teinte évolue et se stabilise lorsqu'une longueur d'onde dominante d'environ 574 mμ est atteinte. Un phénomène analogue peut être noté lorsque l'on porte sur le diagramme la « courbe de dilution » d'une huile (fig. 7) c'est-à-dire la mesure de sa couleur (réalisée ou calculée) sous des épaisseurs variables; on peut noter que la *teinte change* et que la longueur d'onde dominante se stabilise, lorsque l'épaisseur d'observation diminue, autour de la même couleur que précédemment.

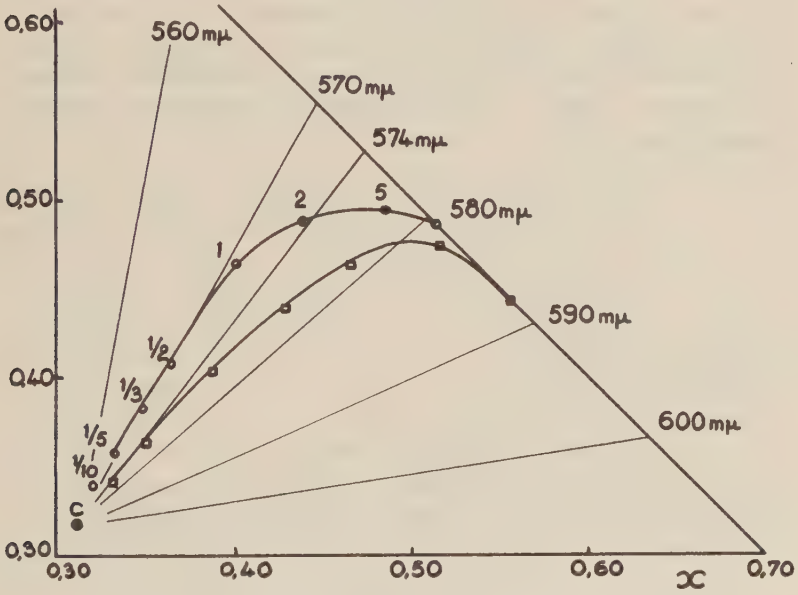

FIGURE 7
Localisation sur le diagramme des couleurs (XYZ) de la « courbe de dilution » d'une huile

Il s'agit d'un phénomène particulier aux huiles dont les pigments responsables des teintes franches extrêmes, chlorophylle et plus particulièrement caroténoïdes, par dilution (réelle ou fictive lors du blanchiment) conduisent toujours à la même teinte jaune-pâle plus ou moins dégradée.

La gamme des couleurs Gardner obtenues par dilution régulière à partir d'une solution mère, matérialise le phénomène d'une façon très satisfaisante (2).

Cette constatation expérimentale est probablement liée au fait que les courbes d'équibrillance, tracées pour des brillances élevées, se situent essentiellement dans le jaune (60). En conséquence il est possible d'admettre que lors de la décoloration, à l'exception peut-être des premiers termes de décoloration d'huiles brutes ou très colorées, la longueur d'onde dominante (λ_{dom}) devient rapidement constante ;il s'ensuit que le couple de valeurs P % et Y devient à lui seul capable de déterminer totalement et absolument la couleur d'un échantillon. Or dans ces conditions (longueur d'onde dominante constante), la pureté P % devient une fonction linéaire de y_K. En effet y_C et y_S sont constants, ce qui permet d'écrire, en posant

$$y_S - y_C = \frac{1}{a} \qquad \text{et} \qquad \frac{y_C}{y_S - y_C} = b$$

$$P = \frac{y_K - y_C}{y_S - y_C} = \frac{y_K}{y_S - y_C} - \frac{y_C}{y_S - y_C}$$

$$P = a y_K - b$$

Comme par définition

$$y_K = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

il est alors possible de lier la pureté aux coordonnées trichromatiques et en particulier à Y par la relation (4).

$$P\ \% = a \frac{Y}{X + Y + Z} - b \qquad (4)$$

P % et Y, les deux données qui nous servent à déterminer la couleur à λ_{dom} constant, sont donc des variables liées; nous pourrons par suite nous contenter dans le domaine défini plus haut, de considérer les variations de l'une ou l'autre de ces deux valeurs. Nous aurons de préférence recours à la coordonnée Y car elle est directement accessible à partir des déterminations expérimentales.

c) Utilisation et propriétés additives de la « densité intégrale »

La coordonnée Y qui représente la brillance est comme la transmission, sans dimensions; c'est en effet la somme de produits de transmission par des coefficients non dimensionnels. Gibson [61] lui a d'ailleurs donné le nom de « transmission intégrale ». Des mesures de transmission ne sont pas additives; par contre la loi de Beer nous apprend que les densités optiques le sont. Posons donc :

$$\delta = \log \frac{100}{Y}$$

que par assimilation nous pourrons nommer la « densité intégrale » de l'échantillon.

D'un point de vue purement théorique δ n'est additif que si la transmission est constante dans l'intervalle de longueurs d'onde considéré. Cependant étant donné les très faibles puretés de couleur rencontrées pour la majeure partie des huiles soumises aux traitements décolorants, il est possible de considérer en première approximation, que les modifications du spectre de transmisison qui résultent de ces traitements se limitent à des translations selon l'axe des ordonnées, sans modification importante de la forme du spectre, ce qui, remarquons-le ici, se traduit par la constance de la longueur d'onde dominante. Cela nous autorise à considérer, que dans les limites de couleur où sont localisées les huiles en cours de décoloration, la « densité intégrale » est additive. Les résultats expérimentaux réunis dans le tableau I confirment pleinement cette hypothèse.

L'expérience montre, que la majorité des corps gras soumis à la décoloration ont des brillances supérieures à 60 et que par suite, leurs « densités intégrales » sont inférieures à 0,20. Pour simplifier l'expression des résultats nous adopterons désormais comme mesure de la couleur l'expression

$$\Delta = 100\,\delta = 100 \log \frac{100}{Y}$$

qui varie entre 0 et 20 lorsque la brillance décroît de 100 à 60.

Les valeurs rapportées dans le tableau I ont été obtenues comme suit : divers échantillons ont été étudiés dans les conditions précédemment définies. Leurs brillances ont été ensuite calculées pour des épaisseurs variables, la couleur $\Delta = 100 \log \frac{100}{Y}$ a été déterminée, les valeurs obtenues ramenées par le calcul à l'épaisseur unité et comparées avec la valeur directe prise comme référence.

TABLEAU I

Additivité des mesures de couleur

$$\left(\Delta = 100\,\delta = 100 \log \frac{100}{Y}\right)$$

Echantillon	Couleur de l'échantillon mesurée sous				Couleur de l'échantillon mesurée sous 1 cm	Couleur de l'échantillon calculée pour une épaisseur de 1 cm à partir de mesures faites sous			
	5 cm	2 cm	0,5 cm	0,2 cm		5 cm	2 cm	0,5 cm	0,2 cm
A	10,7	4,5	1,2	0,5	2,3	2,1	2,2	2,3	2,4
B	14,6	5,9	1,5	0,6	3,0	2,9	2,9	3,0	3,0
C	20,7	8,6	2,2	0,9	4,3	4,2	4,3	4,3	4,4
D	22,6	9,8	2,6	1,0	5,1	4,6	4,9	5,2	5,0
E	-	13,5	3,6	1,4	7,1	-	6,8	7,2	7,2
F	-	20,8	5,4	2,1	10,6	-	10,4	10,8	10,5
G	-	25,4	6,6	2,7	13,1	-	12,7	13,2	13,5

Nous adopterons donc désormais comme valeur unique représentative de la couleur des corps gras en cours de décoloration la grandeur :

$$\Delta = 100 \log \frac{100}{Y}$$

Ajoutons de plus que les réversions de couleur qui sont susceptibles d'avoir lieu pendant le raffinage sont la plupart du temps des grisaillements, dont l'effet se répercute uniquement sur la brillance.

III. — Différentes expressions de la décoloration

La valeur Δ permettant de définir la couleur des échantillons par un seul nombre, plusieurs voies s'ouvrent à nous pour exprimer les résultats obtenus. Considérons un corps de couleur initiale c_0 qui, après action de m % d'agent décolorant dans des conditions expérimentales définies, a la couleur finale c. La quantité de couleur enlevée par l'opération sera

$$x = c_0 - c$$

Les représentations graphiques pourront se faire en portant en fonction des variations d'un paramètre donné, les autres restant constants, soit les variations de la couleur finale c, soit les variations de la quantité de couleur enlevée x. Ces deux modes de représentation ont l'inconvénient de tenir compte de la couleur initiale c_0 de l'échantillon. Pour essayer d'éliminer l'influence de cette couleur initiale et pouvoir comparer entre eux des résultats obtenus sur des terres ou des huiles différentes, nous ferons appel au rendement de décoloration donné par :

$$\rho = \frac{100\,x}{c_0}$$

Le rapport $\frac{x}{m}$ entre la couleur totale enlevée et la quantité d'agent adsorbant utilisée, exprime la quantité de couleur éliminée par la quantité unitaire d'agent adsorbant, les variations à température constante de $\log \frac{x}{m}$ en fonction de $\log c$ nous conduiront à tracer des courbes assimilables à la droite isotherme de Freundlich, celles de $\frac{m}{x}$ en fonction de $\frac{1}{c}$ à des courbes assimilables à la droite isotherme de Langmuir.

CHAPITRE III

TECHNIQUES OPÉRATOIRES ET DE CONTROLE

Nous avons précédemment signalé l'influence exercée sur la décoloration par de nombreux facteurs mécaniques, physiques ou chimiques. Pour être en mesure d'étudier l'influence de l'un quelconque d'entre eux sur le résultat de l'opération, il faut être assuré que les autres seront maintenus, pendant toute la durée des expériences, aussi rigoureusement constants que possible. Or les paramètres variables dépendent aussi bien de l'huile à décolorer, dont la teneur en non-glycérides ou l'état d'oxydation n'est pas reproductible d'un lot à l'autre, que de l'agent adsorbant ou des conditions même dans lesquelles est réalisée la décoloration. Le présent chapitre est consacré à la description des techniques opératoires strictes, que l'expérience nous a révélé être indispensables pour réaliser des décolorations suffisamment reproductibles, pour que les variations de couleur éventuellement observées deviennent significatives.

I. — Huiles

a) Techniques analytiques

Indépendamment de la mesure de la couleur, diverses caractéristiques des huiles avant et après décoloration furent déterminées par les techniques suivantes :

Non-glycérides totaux. — Les non-glycérides totaux ont été déterminés par chromatographie sur alumine selon la technique désormais classique décrite par Naudet et coll. [62]. Pour les huiles neutralisées, lavées et séchées, des prises d'essai minimum de 20 g sont indispensables.

Acidité. — La méthode usuelle a été utilisée, le titrage étant toutefois effectué en atmosphère décarbonatée au moyen d'une solution alcoolique N/10 de potasse. Les résultats sont exprimés en g d'acide oléique pour 100 g d'huile.

Savons. — La technique décrite par Wolff [63] a été précisée de la manière suivante : 20 g d'huile environ, exactement pesés, sont dissous dans 50 cm^3 d'acétone à 2 % d'eau préalablement neutralisée en présence de bleu de bromophénol. L'hydrolyse du savon libère de la soude, qui est titrée en atmosphère décarbonatée par de l'acide chlorhydrique acétonique N/100. Le mélange hétérogène est agité magnétiquement pendant toute la durée du dosage. Celui-ci est considéré comme terminé, lorsqu'après une adjonction d'acide chlorhydrique il n'y a plus virage au bleu de l'indicateur, pendant au moins cinq minutes. Le résultat est exprimé en mg d'oléate de soude pour 100 g.

Absorption dans l'ultraviolet. — Les mesures ont été effectuées au moyen d'un spectrophotomètre de Jobin et Yvon, en cuves de silice à faces parallèles de 1 cm d'épaisseur, par rapport à du cyclohexane optiquement vide. L'échantillon à examiner est dissous à la concentration de 1 g dans 100 cm^3 dans le même solvant et la solution examinée directement. Lorsque la densité optique est supérieure à 1,0, une dilution au 1/10 est pratiquée et la valeur

lue conventionnellement ramenée par le calcul à la concentration initiale. Nous avons ainsi soit tracé de 2 mμ en 2 mμ le spectre complet entre 215 et 350 mμ, soit déterminé uniquement son allure générale et les accidents caractéristiques par des mesures effectuées à 225, 228, 230, 232, 234, 240, 250, 260, 265, 268, 270, 272, 275, 280, 290 et 300 mμ.

b) Préparation et caractéristiques

L'expérience nous a rapidement montré qu'un lot d'huile à décolorer ne pouvait être conservé indéfiniment au laboratoire sans que sa couleur, ses caractéristiques physiques et chimiques varient. Comme par ailleurs des lots successifs d'huile prélevés en cours de fabrication industrielle n'étaient pas identiques les uns aux autres ni ne possédaient toutes les qualités que nous aurions désirées, nous avons décidé de traiter nous-mêmes, au laboratoire, dans la petite station pilote dont nous disposions, des huiles d'arachide brutes (généralement mélange pression extraction) industrielles. Notre capacité unitaire de traitement étant d'environ 10 kg, nous avons pu constituer des lots homogènes allant jusqu'à 35 ou 40 kg d'huile, quantité suffisamment importante pour nous permettre de réaliser un nombre convenable d'essais de décoloration comparatifs, dont la durée totale n'excédait pas les limites pendant lesquelles les variations des caractéristiques de l'huile pouvait être considérées comme négligeables.

Huiles brutes hydratées. — L'huile brute est d'abord filtrée à 40 °C sur filtre-presse, en présence d'un adjuvant de filtration afin de la débarrasser des impuretés insolubles. Après hydratation avec 3 % d'eau à 80 °C [65] et centrifugation, l'huile est séchée sous vide de trompe à eau, à 80 °C avec agitation. Après un repos d'au moins 48 h. à la température ambiante, ce qui permet la floculation de certaines substances insolubles, l'huile est finalement filtrée, à température ambiante, au laboratoire sur papier filtre dur.

Les caractéristiques de quelques huiles brutes ainsi traitées sont réunies dans la première partie du tableau II.

TABLEAU II

Caractéristiques des huiles brutes et neutres utilisées

Nature de l'huile	Référence	Non glycérides totaux %	Acidité %	Savons (mg / 100 g)	Humidité et matières volatiles %
Huile brute	E	6,75	5,45	-	0,40
	H	3,30	2,60	-	0,15
	K	14,40	13,40	-	0,15
	L	4,05	3,10	-	0,70
	M	3,35	2,70	-	0,35
	N	4,20	3,40	-	0,20
	O	4,40	3,25	-	0,10
	P	3,35	2,70	-	0,15
Huile brute	H 121	2,90	2,20	-	0,10
hydratée	H 126	2,70	2,10	-	0,10
Huile neutre	K 128	0,65	0,20	7	0,10
	K 129	0,40	0,10	10	0,10
	K 130	0,55	0,10	6	0,10
	K 131	0,40	0,10	7	0,10
	L 132	0,35	0,05	1	0,20
	M 133	0,35	0,05	1	0,10
	N 134	0,45	0,30	6	0,10
	N 135	3,15	3,00	6	0,10
	N 136	0,55	0,15	40	0,15
	N 137	0,40	0,10	4	0,10
	NO 138	0,45	0,25	1	0,10
	NO 139	0,60	0,20	3	0,05
	P 140	0,45	0,10	1	0,05
	P 142	0,85	0,10	160	0,25

Huiles neutres. — Après filtration sur adjuvant et éventuellement hydratation, l'huile brute est neutralisée dans les conditions optima fixées par NAUDET, BONJOUR et ARLAUD [66] : chauffage à 60 °C, neutralisation par une lessive de soude de concentration convenable en excès de 5 % environ sur la quantité théorique, élévation de la tempé-

rature à 80 °C, puis séparation de la pâte de neutralisation par centrifugation. L'huile neutralisée qui renferme alors 0,1 à 0,2 % de savon est ensuite lavée par deux fois à 55 °C avec 20 % d'eau distillée. Après séparation des eaux de lavage par décantation, l'huile est séchée sous vide de trompe à eau à 80 °C avec agitation en présence d'un adjuvant de filtration, puis filtrée au filtre-presse sur papier rapide spécial. L'huile, après repos de 48 h. au moins à la température ambiante pour la floculation de quelques substances insolubles, est filtrée au laboratoire sur papier filtre dur.

Les caractéristiques de diverses huiles neutres obtenues dans ces conditions sont réunies dans la deuxième partie du tableau II.

II. — Agents adsorbants

a) Nature et caractéristiques

Les agents adsorbants que nous avons utilisés comprenaient d'une part des terres activées dont l'usage est courant lors du raffinage industriel, d'autre part des terres naturelles, des noirs végétaux et minéraux. Ces agents d'adsorption ont été utilisés tels que fournis par les fabricants sans traitement complémentaire.

Quelques-uns des essais que nous avons réalisés nous permettent de penser que le vieillissement de l'agent adsorbant, lorsque le temps nécessaire à l'obtention d'un état d'équilibre généralement atteint en quelques semaines est dépassé, n'influe que d'une façon minime sur son pouvoir décolorant.

Certaines caractéristiques des agents d'adsorption que nous avons utilisés, déterminées dans les conditions décrites ci-dessous, sont réunies dans le tableau III.

b) Techniques analytiques

pH en suspension [67]. — 2 g exactement pesés d'adsorbant sont mis en suspension pendant 15 minutes dans

TABLEAU III

Caractéristiques des agents d'adsorption utilisés

Référence	Nature de l'agent	pH	Acidité soluble millifonctions/ 100 g	Humidité %
A	Terre activée	3,1	6,0	14,7
B	"	3,0	9,0	14,5
C	"	4,4	0,2	11,9
D	"	3,0	11,0	8,5
E	"	3,0	3,3	9,5
F	"	2,9	4,0	16,8
G	"	3,1	3,0	16,7
H	"	2,5	11,0	6,7
I	"	3,5	0,5	6,7
J	"	3,1	0,5	6,5
K	"	4,0	0,3	17,3
L	"	2,8	9,8	17,4
M	"	4,7	0,2	15,3
N	Terre naturelle	9,2	Alcalin : 0,8	12,9
O	Adjuvant de filtration	9,2	-	0,9
P	Noir minéral	5,2	0,4	3,4
Q	Noir végétal	9,6	-	14,9

exactement 20 cm³ d'eau distillée fraîchement bouillie, sous barbotage d'azote décarbonaté. Le pH est ensuite déterminé au 1/10 d'unité près au moyen d'un pHmètre à électrode de verre par rapport à une électrode saturée au calomel.

Acidité hydrosoluble [67]. — 5 g environ d'adsorbant, exactement pesés, sont mis en suspension pendant 15 minutes dans exactement 50 cm³ d'eau distillée fraîchement bouillie, sous barbotage de gaz décarbonaté. On filtre. 20 cm³ de filtrat sont ensuite titrés, en présence de phtaléine, sous barbotage d'azote décarbonaté par NaOH N/10. Les résultats sont exprimés en millifonctions acides pour 100 g d'échantillon.

Humidité. — 5 g environ d'adsorbant, exactement pesés, sont maintenus à 100-105 °C en présence de P_2O_5 sous pression réduite jusqu'à poids constant.

La méthode de Karl Fisher appliquée à des suspensions dans des solvants anhydres conduit à des résultats tout à fait comparables.

III. — Technique de décoloration

Des essais préliminaires, sur lesquels nous ne nous étendrons pas ici, nous ont montré que des conditions opératoires parfaitement définies pouvaient seules permettre la réalisation de décolorations reproductibles, c'est-à-dire telles que partant d'un même lot d'huile à décolorer, les couleurs des huiles décolorées, exprimées dans le système de densité intégrale que nous avons précédemment défini, diffèrent entre elles de moins de 0,25 unités, ce qui correspond, au niveau de brillance atteint pour les huiles décolorées, à une précision minimum sur Y de l'ordre de 0,5 %.

a) Matériel

L'appareil que nous avons utilisé est schématisé par la figure 8.

Il comprend un ballon de Keller de 500 cm^3 muni d'un rodage cônique femelle (40/50) (R) destiné au passage de l'agitateur. Le barboteur rodé (B) permet l'introduction de gaz inerte pendant l'opération, et la tubulure (T) sa sortie. Un doigt de gant (D) peut recevoir un thermomètre de contrôle. L'agitateur est constitué par une hélice de verre à quatre pales inclinées à 45°. La tige de l'agitateur est soudée sur la partie mâle d'un joint cylindrique rôdé étanche, dont la partie femelle est solidaire du rodage mâle (40/50). Le joint est lubrifié avec de l'huile d'arachide identique à celle utilisée pour l'opération en cours. L'extrémité supérieure de l'agitateur est reliée par un joint souple au mandrin du moteur d'entraînement. La vitesse de rotation de celui-ci est contrôlée par sa tension d'alimentation, qui est déterminée à $\pm$ 2 volts près.

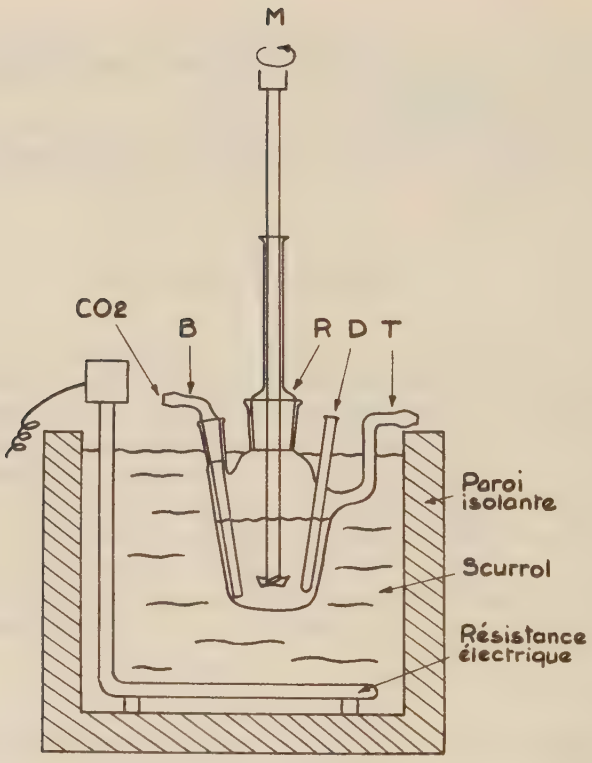

FIGURE 8
Appareil de décoloration

Le ballon est chauffé au moyen d'un bain de polyoxyde d'éthylène (Scurol « O » de Rhône-Poulenc) maintenu à température constante par un système de régulation automatique à thermomètre à contact au 1/2 °C, commandant une résistance immergée. Une agitation constante assure l'homogénéité du bain.

La filtration après décoloration est effectuée sur filtre plissé spécial pour filtration rapide d'huile (Durieux n° 200). L'entonnoir supportant le filtre est placé dans un bain-marie électrique formant chauffe-entonnoir et réglé à 80 °C. Un barboteur spécial plongeant dans le récepteur de filtrat permet d'homogénéiser celui-ci et d'assurer son refroidissement en atmosphère inerte.

b) Mode opératoire

250 g (± 0,05 g) d'huile sont pesés directement dans le ballon de décoloration. Celui-ci est plongé dans le bain thermostatique préalablement réglé à la température convenable. Le dispositif d'agitation est mis en place, et la tubulure (B) rapidement raccordée à une canalisation débitant du gaz carbonique sec. Un barbotage énergique de gaz inerte (120 l/h) est indispensable. Sous agitation et en atmosphère inerte la température s'équilibre en 18 minutes environ.

Lorsque la température de l'huile a atteint la valeur prévue, l'agitation est interrompue, l'agitateur enlevé, et la quantité voulue d'adsorbant (à 0,1 mg près) rapidement introduite par le rodage central (R). Le courant de CO_2 n'est pas arrêté pendant l'introduction. On remet l'agitateur rapidement en place et détermine le temps de contact à partir de l'introduction de l'adsorbant.

Lorsque la durée de contact désirée est écoulée, on branche l'arrivée de CO_2 sur la tubulure (T) et relie le tube plongeur (B) à une tuyauterie allant sur le filtre. La pression de CO_2 permet un envoi total et rapide sur le filtre du mélange huile-adsorbant. Le colmatage du filtre dans nos conditions n'est obtenu qu'après l'écoulement de 30 à 40 cm^3 de filtrat. Par prudence nous avons recyclé systématiquement les 50 premiers cm^3, ce qui nous a toujours donné un filtrat parfaitement clair.

c) Influence de l'agitation

Nous n'avons pas étudié de façon systématique l'influence de l'agitation. Toutefois au cours d'essais préliminaires nous avons pu constater qu'il existait une valeur optimum pour celle-ci; les résultats ci-après donnant le rendement de décoloration d'un échantillon en fonction de la tension d'alimentation du moteur, en font foi :

Tension d'alimentation (volts)	Rendement de décoloration
60	32,8
70	35,2
80	32,1

Cette vitesse optimum d'agitation est très certainement liée aux caractéristiques d'ensemble de l'appareillage.

d) Destin de l'humidité des terres au cours de la décoloration

Les huiles que nous avons employées étaient sèches et renfermaient dans tous les cas moins de 0,1 % d'humidité (méthode de Karl Fischer). Par contre l'humidité de nos agents d'adsorption et principalement des terres variait d'un échantillon à l'autre. Il convenait de se demander ce que devient cette humidité lors de la décoloration et quel est son rôle éventuel. Des déterminations d'humidité effectuées après filtration sur des huiles traitées à 80 °C par des pourcentages de terre différents et pendant des temps variables, ont donné des résultats constants (de l'ordre de 0,05 %). Des prélèvements effectués avant séparation de la terre ont conduit à des résultats analogues. Il est donc permis de penser que l'humidité de la terre s'élimine très rapidement (en 5 à 10 minutes au maximum) et est par suite sans effet.

CHAPITRE IV

INFLUENCE DE LA DURÉE DE CONTACT ET DE LA TEMPÉRATURE

Parmi les nombreux facteurs qui influent sur le rendement d'une décoloration, deux sont particulièrement accessibles au technicien, tout au moins dans un domaine limité compatible avec les possibilités des installations industrielles et les exigences de la productivité : il s'agit de la durée de contact entre l'huile à décolorer et l'agent d'adsorption et de la température à laquelle est conduite la décoloration. L'attention des chercheurs a déjà été fréquemment attirée sur ces deux points et si la majorité des résultats acquis sont en faveur d'un temps de contact relativement court, de l'ordre de quelques dizaines de minutes, les opinions quant à la température sont beaucoup plus divergentes.

Au cours du présent chapitre nous nous sommes proposé de soumettre à une investigation systématique l'influence de ces deux facteurs, afin d'essayer, dans le cas des huiles d'arachide tout au moins, de dégager une doctrine générale.

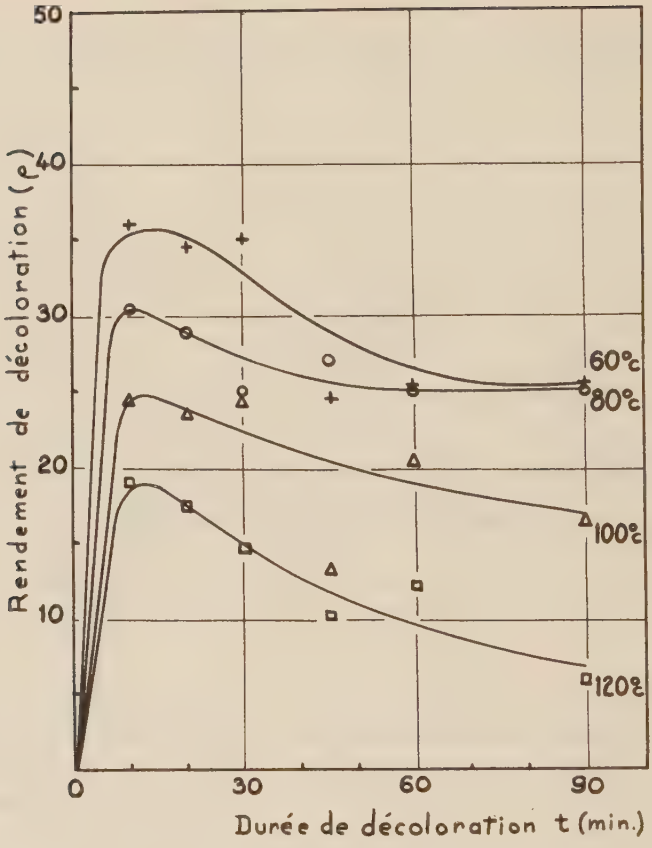

FIGURE 9
Cinétiques de décoloration d'une huile neutre par 1 % de terre à diverses températures

I. — Essais préliminaires

Au cours des essais préliminaires qui nous ont servi à mettre au point notre technique opératoire définitive, nous avons été amenés à étudier la décoloration d'une huile neutre par 1 % de terre activée, en fonction du temps, jusqu'à 90 minutes à des températures variant de 60 à 120 °C. Dans le choix des durées de contact et des températures.

nous nous sommes efforcés de rester dans des limites compatibles avec les conditions industrielles de réalisation. Les résultats de ces essais préliminaires sont résumés par les courbes de la figure 9.

L'allure générale des courbes de la figure 9, dont le tracé adoucit les irrégularités constatées dans les résultats expérimentaux et auxquelles on ne doit pas attribuer une signification définitive, suggère néanmoins les idées directrices suivantes :

a) La décoloration paraît s'effectuer de façon identique quelle que soit la température. C'est un phénomène rapide dont l'essentiel est réalisé en 10 à 15 minutes. Les courbes de la figure 9 indiquent qu'au-delà, des réversions de couleur sont susceptibles de se produire. La suite de nos essais nous a montré que dans ce cas elles étaient dues, en très grande partie, à une mauvaise élimination de l'oxygène dans l'appareil de décoloration.

b) La décoloration est d'autant meilleure que la température est plus basse. Toutefois il ne semble pas qu'il y ait intérêt à travailler en dessous de 80 °C car à 60 °C la filtration devient difficile.

Ayant, à partir de nos essais préliminaires, pu définir les conditions très précises de décoloration que nous avons précédemment décrites, nous avons étudié d'une manière systématique, d'abord l'influence de la durée de contact, puis celle de la température.

II. — Influence de la durée de contact

a) Cinétiques de décoloration d'une huile neutre a différentes températures

Nous avons tout d'abord repris l'étude des cinétiques de décoloration à différentes températures qui avaient fait l'objet de nos essais d'orientation. Nous avons dans ce but tracé à 60, 80, 100 et 120 °C les cinétiques de décoloration d'une huile neutre par des quantités croissantes de terre activée; nous avons parallèlement mis en lumière les modifications de couleur dues aux seuls effets thermiques.

Les résultats de nos essais sont représentés graphiquement sur la figure 10.

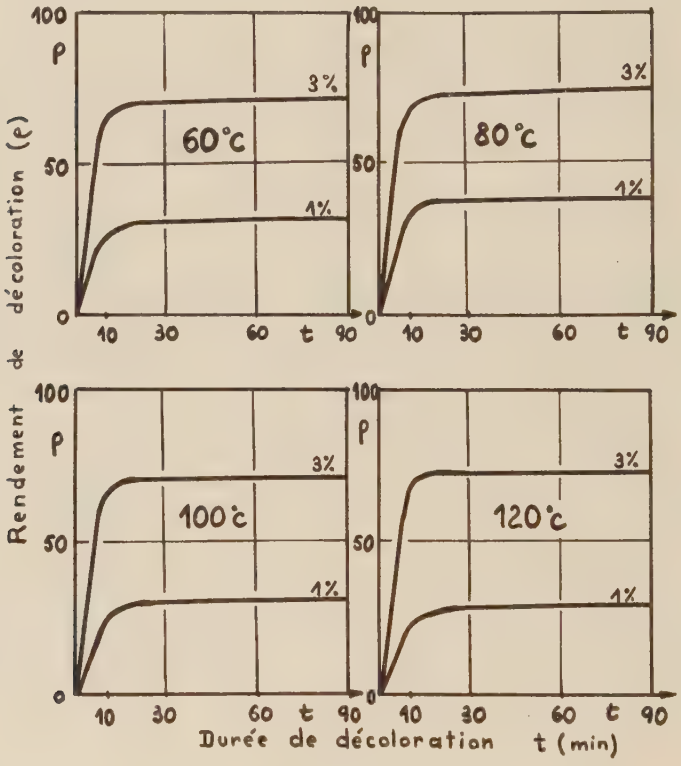

FIGURE 10
Cinétiques de décoloration d'une huile neutre, par des quantités croissantes de terre activée à 60, 80, 100 *et* 120 °C

Les courbes de la figure 10 méritent les commentaires suivants :

a) La décoloration due aux effets thermiques est peu élevée, mais néanmoins notable. Elle croît sensiblement lorsque la température s'élève. L'effet maximum est très rapidement atteint et la couleur se stabilise sauf à 120 °C où la décoloration spontanée se poursuit en fonction du temps.

b) La décoloration due à l'action de la terre est beaucoup plus importante et croît, lorsque la proportion de celle-ci augmente.

c) En fonction du temps, quelles que soient la température ou la quantité de terre utilisée, la décoloration se déroule de façon analogue. Très rapide au début, l'enlèvement de la couleur se ralentit rapidement ensuite et la décoloration atteint une valeur maximum, fonction des conditions opératoires, après 20 minutes de contact environ. Dans la majorité des cas, la couleur de l'huile se stabilise à la valeur correspondant au maximum de décoloration; cependant, parfois, et plus particulièrement lorsque la température est élevée et la quantité de terre mise en jeu faible, des réversions de couleur peuvent être observées. En atmosphère inerte elles n'apparaissent toutefois que lentement, généralement après 60 minutes de contact.

b) Généralisation des résultats

Les résultats précédents ont été obtenus sur une terre et une huile. L'adsorption étant un phénomène mettant en jeu aussi bien les propriétés de l'adsorbant que celles de l'adsorbat, nous avons voulu vérifier si les conclusions obtenues dans un cas particulier pouvaient être généralisées. Pour cela, nous avons examiné l'influence de la durée de contact sur la décoloration de divers couples huile neutre-agent adsorbant. Nous avons mis en jeu cinq huiles neutres préparées à la station semi-pilote à partir d'huiles brutes différentes, et quatorze agents adsorbants différents. La température d'expérience a été fixée à 80 °C et les décolorations ont duré 10, 30 ou 90 minutes. Nos résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau IV. Précisons ici que la sensibilité de nos mesures et la couleur des huiles mises en jeu, limitent la précision sur les rendements au mieux à $\pm$ 1 % en valeur absolue.

Sans qu'il soit nécessaire de commenter chaque valeur en détail, on constatera que les chiffres du tableau IV nous permettent de généraliser aisément nos résultats antérieurs; que l'on passe d'une huile neutralisée à une autre, sans évidemment qu'il y ait modification excessive des

caractéristiques analytiques, que l'on substitue une terre activée à une autre, que l'on utilise une terre naturelle ou des noirs décolorants, la décoloration optimum est toujours

TABLEAU IV

Influence de la durée de contact sur le rendement de décoloration pour divers couples huile neutre/agent d'adsorption

Agent adsorbant	Huile	Caractéristiques de l'huile à décolorer		Rendement de décoloration					
				avec 1 % d'agent adsorbant après			avec 3 % d'agent adsorbant après		
Référence		Brillance Y	Couleur Δ	10 min.	30 min.	90 min.	10 min.	30 min.	90 min.
K	N 134	90,6	4,31	45	52	45	76	76	77
K	N 136	92,1	3,57	39	42	39	76	76	70
K	P 140	99,3	3,00	50	44	48	74	75	75
L	N 134	90,4	4,38	60	60	58	80	79	82
L	N 136	92,2	3,53	52	49	50	76	75	73
L	P 140	93,2	3,05	57	57	57	80	81	77
B	L 132	80,9	9,21	61	63	64	79	80	83
C	L 132	80,3	9,53	64	67	67	78	80	81
D	L 132	80,5	9,42	67	69	68	79	79	79
E	L 132	80,4	9,47	74	76	75	83	86	87
F	L 132	80,6	9,37	54	57	53	76	80	81
G	L 132	80,9	9,21	72	63	67	81	81	80
H	L 132	80,5	9,39	75	75	78	85	87	87
I	L 132	80,7	9,29	67	66	68	82	83	82
J	L 132	81,0	9,15	66	67	71	83	84	85
N	NO 138	92,9	3,23	7	9	9	32	34	35
P	NO 138	92,6	3,34	53	55	57	55	57	58
Q	NO 138	92,7	3,29	40	40	41	59	60	60

obtenue entre 20 et 30 minutes. Elle peut ne pas être complète pour des temps plus courts; si le contact est prolongé des phénomènes de réversion peuvent intervenir. Aussi

fixerons-nous définitivement pour toutes nos expériences ultérieures sur huiles neutres, le temps de contact avant filtration à 30 minutes, étant bien entendu que l'huile est préalablement portée à la température choisie avant adjonction de l'agent d'adsorption.

c) Cas des huiles brutes hydratées

La présence dans les huiles brutes de pigments différents, en nature et en proportion, de ceux contenus dans les

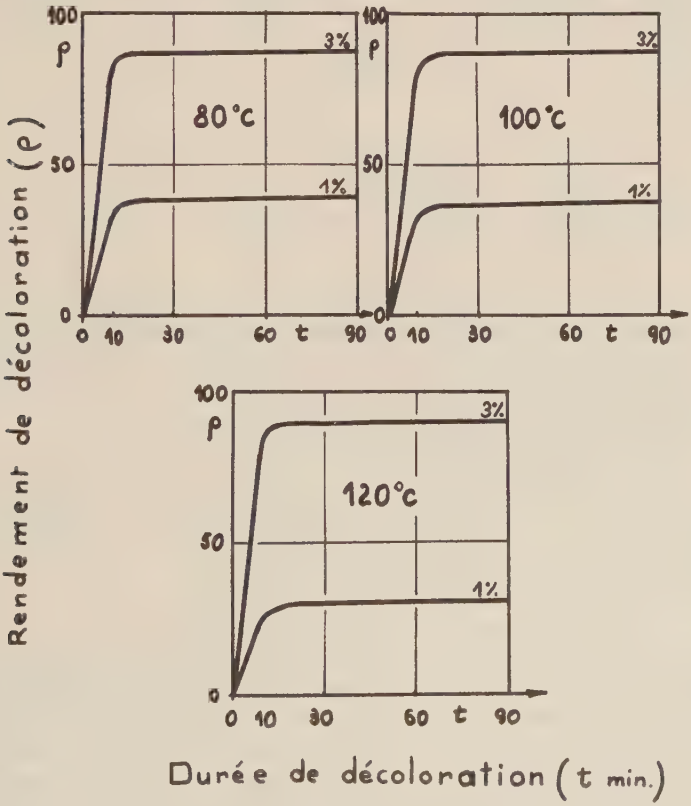

Figure 11
Cinétiques de décoloration d'une huile brute, par des quantités croissantes de terre activée à 80, 100, 120 °C

huiles neutres, est susceptible de modifier les conclusions auxquelles nous venons d'aboutir pour celles-ci. Pour le vérifier, nous avons tracé pour diverses huiles brutes les cinétiques de décoloration à 80, 100 et 120 °C, en fonction de quantités croissantes de terre. Un résultat typique parmi ceux que nous avons obtenus est reporté sur la figure 11.

Les courbes de la figure 11 montrent que pour les huiles brutes comme pour les huiles neutres,

a) les effets thermiques sont d'autant plus sensibles que la température est plus élevée,

b) en présence de terre la décoloration est très rapide et atteint rapidement un maximum. Un temps de contact de 30 minutes paraît ici aussi très satisfaisant.

III. — Influence de la température

a) Décoloration d'huiles neutres a des températures croissantes

Les essais préliminaires, que nous avons rappelés dans le premier paragraphe de ce chapitre, nous ont suggéré que la décoloration était d'autant plus efficace que la température était plus basse, sous la réserve toutefois que la facilité de filtration ne s'en trouve pas altérée.

Partant des essais représentés sur la figure 10, il nous a été possible de tracer les graphiques de la figure 12 où les rendements de décoloration après 30 minutes de contact sont portés en fonction de la température pour des concentrations en terre différentes.

Ces essais toutefois ayant été conduits, non pas strictement sur la même huile, mais sur des huiles neutres très voisines obtenues à partir d'une même huile brute par des traitements identiques, il ne nous est pas possible de tirer une conclusion absolue. On notera tout au moins que les décolorations conduites à 80 °C donnent dans l'ensemble des résultats meilleurs ou tout au moins analogues à ceux de décolorations réalisées à plus haute température, confirmant ainsi les essais d'orientation précédents.

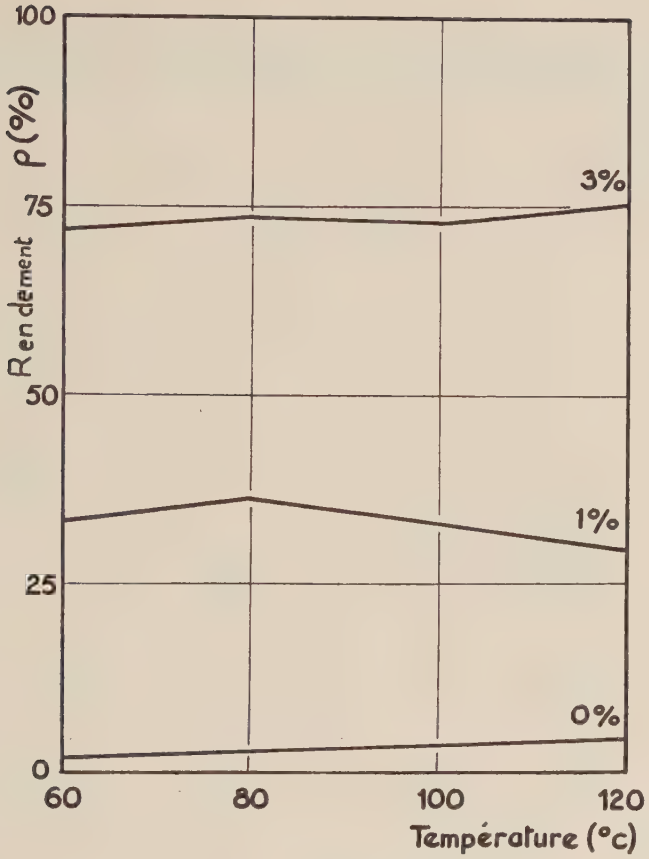

FIGURE 12
Influence de la température
sur le rendement de décoloration d'huiles neutres
par des quantités croissantes de terre

b) GÉNÉRALISATION DES RÉSULTATS

Comme précédemment, pour vérifier nos résultats obtenus sur des échantillons particuliers, nous avons effectué un travail d'ensemble mettant en jeu seize agents d'adsorption et trois huiles neutres. La durée de contact a été fixée à 30 minutes et les décolorations par 1 et 3 % de terre ont été réalisées à 80-100 et 120 °C. L'influence de la tempéra-

ture en l'absence de terre a été également étudiée dans les mêmes conditions (essais 0 %). Nos résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau V.

TABLEAU V

Influence de la température sur le rendement de décoloration pour divers couples huile neutre/agent d'adsorption

Agent adsorbant Référence	Huile	Caractéristiques de l'huile à décolorer		Rendement de décoloration en présence de								
				0 %			1 %			3 %		
				d'agent adsorbant à (°C)								
		Brillance Y	Couleur Δ	80	100	120	80	100	120	80	100	120
A	M 133	88,3	5,42	6	9	9	64	60	51	81	82	77
B	M 133	88,3	5,42	6	9	9	63	60	49	81	81	78
C	M 133	88,3	5,42	6	9	9	62	61	53	78	80	74
D	M 133	88,1	5,50	6	9	9	69	65	59	82	81	77
E	M 133	88,1	5,50	6	9	9	76	72	66	86	86	81
F	M 133	87,9	5,30	6	9	9	45	50	36	79	80	76
G	M 133	87,9	5,60	6	9	9	64	59	52	80	80	80
H	M 133	87,9	5,60	6	9	9	73	68	67	85	83	83
I	M 133	87,9	5,60	6	9	9	69	60	64	82	80	80
J	M 133	87,9	5,60	6	9	9	67	63	61	84	81	81
K	NO 138	92,8	3,25	6	7	5	41	39	38	63	59	57
L	NO 138	92,9	3,23	5	7	5	52	41	41	67	66	59
T	NO 139	92,8	3,25	5	8	5	43	46	39	60	60	53
N	NO 138	92,8	3,25	6	7	5	24	10	12	34	31	36
P	NO 138	92,6	3,34	6	7	5	55	43	12	57	52	25
Q	NO 138	92,7	3,29	6	7	5	41	30	33	60	37	45

Les chiffres reportés au tableau V indiquent que :

a) dans tous les cas, quel que soit l'huile ou l'agent adsorbant mis en jeu, la décoloration spontanée due aux effets thermiques est faible, mais non négligeable. Elle croît ou reste pratiquement constante lorsque la température s'élève.

b) en présence d'agent adsorbant, dans la très grande

majorité des cas, les meilleures décolorations sont obtenues à 80 °C (87,5 % des cas en présence de 1 % d'adsorbant, 84,5 % des cas si on en utilise 3 %). Par contre, les plus mauvais essais sont le plus fréquemment ceux conduits à 120 °C (84,5 % avec 1 % d'adsorbant, 87,5 % avec 3 % d'adsorbant). Ces résultats sont matérialisés par les graphiques de la figure 13.

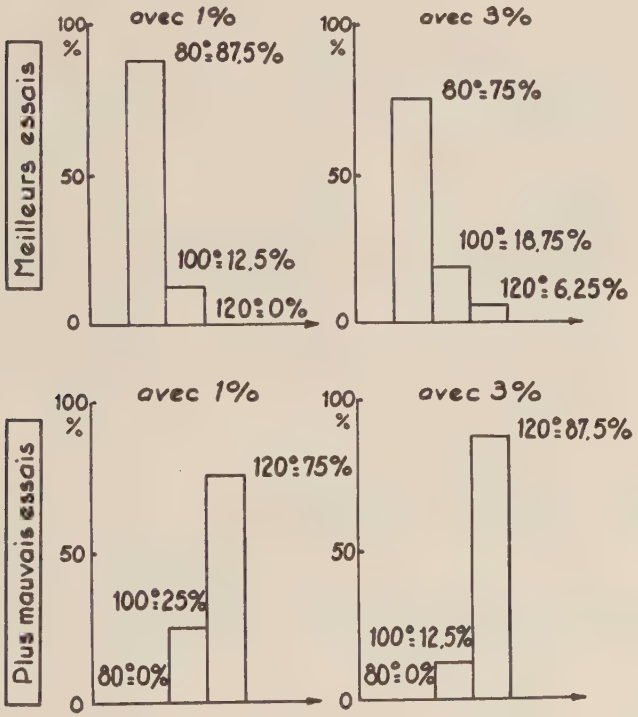

FIGURE 13
Répartition statistique
des meilleures et plus mauvaises décolorations
d'après les valeurs du tableau V

c) si l'on tient compte dans les décolorations en présence d'agent adsorbant des effets thermiques, c'est-à-dire si on retranche à la décoloration totale la décoloration due aux seuls effets thermiques, il est possible de mettre en

évidence l'effet propre de l'agent adsorbant. Les résultats de ces calculs pour les essais reportés au tableau V sont représentés par les graphiques de la figure 14.

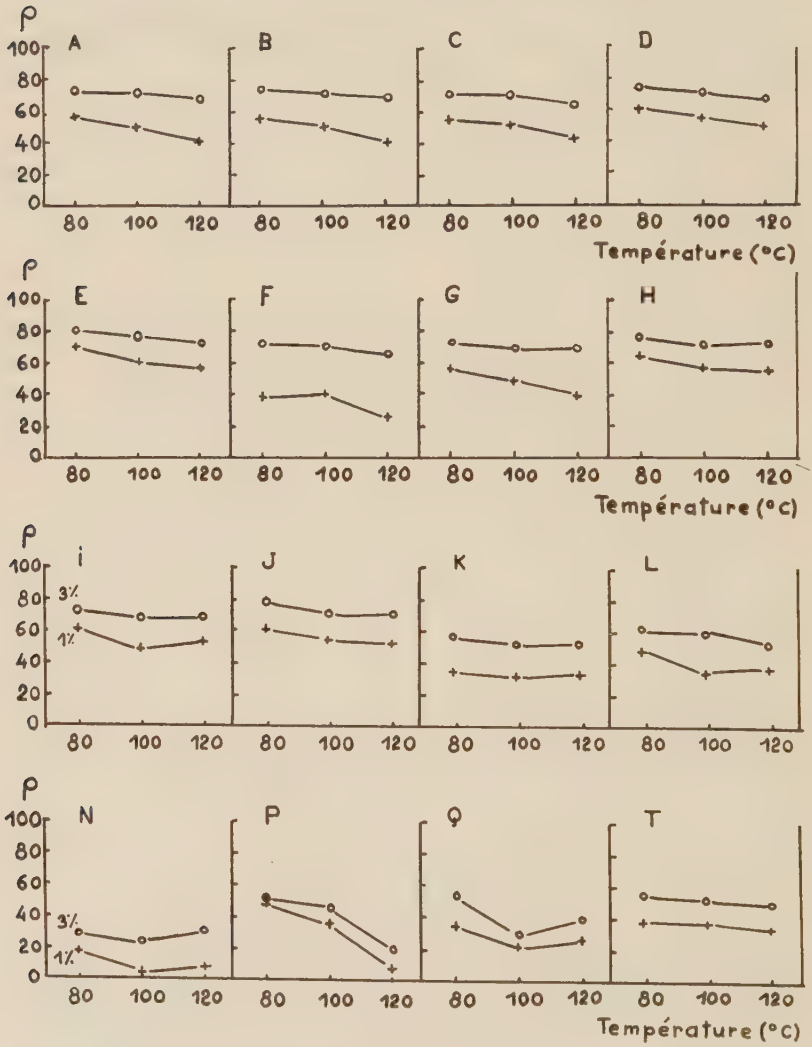

FIGURE 14
Influence de la température
sur le rendement de décoloration propre aux agents d'adsorption

Les courbes de la figure 14 mettent nettement en évidence que les agents d'adsorption travaillent mieux à 80 °C qu'à des températures plus élevées.

En conclusion de ces essais nous adopterons comme température de décoloration pour la suite de ce travail 80 °C.

c) Cas des huiles hydratées

Les pigments que les huiles d'arachide brutes hydratées sont susceptibles de renfermer sont peut-être plus thermo-sensibles que ceux restant dans les huiles neutres. Aussi, n'est-il pas a priori interdit de penser que les conclusions que nous venons d'énoncer ne s'appliqueront pas intégralement aux huiles brutes. Pour le vérifier nous avons eu recours aux cinétiques tracées, à différentes températures, pour diverses huiles brutes. Les résultats obtenus sont très divergents. Comme le montre l'exemple par-

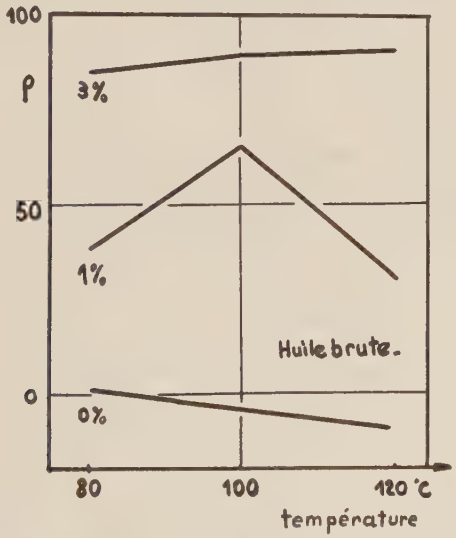

Figure 15
Influence de la température
sur le rendement de décoloration d'une huile brute hydratée,
traitée par des quantités croissantes de terre

ticulier de la figure 15, déduite de la figure 12, l'influence de la température paraît dépendre non seulement de la qualité de l'huile utilisée, mais aussi de la nature de l'agent d'adsorption et également de la proportion de celui-ci qui est utilisée. Il est alors impossible d'exprimer une loi générale, chaque opération pouvant représenter un cas d'espèce que seuls des essais préliminaires pourront résoudre.

CHAPITRE V

ÉTUDE DES ISOTHERMES DE DÉCOLORATION

Le résultat d'une décoloration par les agents adsorbants, dont les conditions optimum du point de vue mécanique ou physique ont été fixées au cours des chapitres précédents, est fonction à la fois des propriétés de l'huile à décolorer, de celles de l'agent adsorbant et de leurs proportions respectives. Pour étudier l'influence sur le résultat final des propriétés de l'un ou l'autre des corps mis en jeu, pour déterminer pour un couple huile/agent adsorbant, la quantité minimum d'agent adsorbant compatible avec le résultat désiré, il est souhaitable de substituer à des tests de laboratoire trop souvent réalisés de façon empirique, des essais précis dont les résultats pourront éventuellement être traduits par un seul chiffre ou un très petit nombre de valeurs caractéristiques. Le tracé des isothermes de décoloration semble être la voie d'investigation la meilleure en ce domaine et s'il est possible de relier ces isothermes à l'une des relations mathématiques proposées pour relater les phénomènes d'adsorption, les constantes de cette relation constitueront les valeurs caractéristiques cherchées.

Ce problème a déjà été abordé, sans succès la plupart du temps, sur le plan quantitatif tout au moins, par de nombreux chercheurs. Disposant de moyens analytiques, et en particulier d'une expression de la couleur, beaucoup plus précis que nos devanciers, nous avons repris l'étude

de ce problème. Au cours du présent chapitre nous utiliserons les nombreuses isothermes que nous avons tracées pour des couples divers huile/agent d'adsorption, à l'étude de l'application à la décoloration de diverses relations mathématiques de l'adsorption et nous en discuterons le domaine de validité.

I. — Isothermes de décoloration

a) Forme générale $[c = f(m)]$

Ayant fixé, conformément à nos précédentes conclusions, la température à 80 °C et la durée de contact à 30 minutes, nous avons étudié dans les conditions opératoires très précises que nous avons antérieurement définies, la décoloration de divers lots d'huiles brutes hydratées et d'huiles neutres par des quantités croissantes d'agents adsorbants différents. Dans chaque cas nous avons utilisé successivement 0,25; 0,50; 0,75; 1; 1,25; 1,50; 1,75; 2; 2,5; 3; 4 et 5 % d'adsorbant. La variation de couleur due aux effets thermiques a également été déterminée, (point 0 %) et afin de ne rapporter à l'action de l'agent décolorant que les effets qui lui sont dus, la couleur de l'huile simplement chauffée à 80 °C pendant 30 minutes, puis filtrée, a toujours été prise comme couleur initiale. Dans le cas des huiles neutres nous avons déjà constaté que l'effet thermique était très faible ou négligeable. Les résultats obtenus ont été graphiquement représentés en portant en fonction de la quantité d'agent adsorbant utilisée la couleur de l'huile après traitement. Plus de cinquante isothermes ont ainsi été tracées. Leurs formes générales sont tout à fait analogues et sont fort bien représentées par les spécimens de la figure 16.

Les courbes de la figure 16 montrent que l'allure générale du phénomène est sensiblement la même quel que soit le couple huile/terre mis en jeu. On peut noter que dans tous les cas la couleur de l'huile décolorée tend vers une limite lorsque la quantité d'agent décolorant mis en jeu augmente. La forme propre de chaque courbe, par contre,

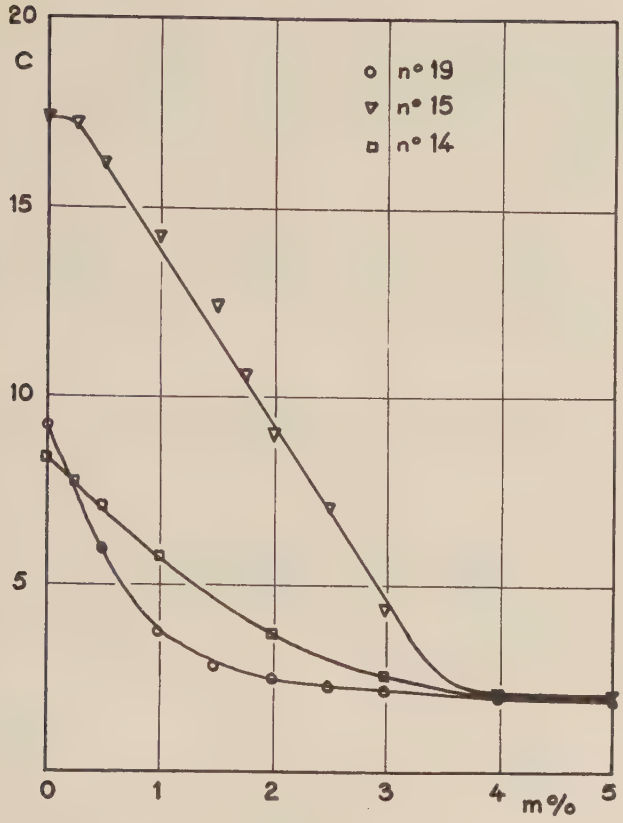

FIGURE 16
Isothermes de décoloration [c = f(m)] *d'une huile brute et de deux huiles neutres par des terres activées*

est assez nettement différente et peut être considérée comme une caractéristique du couple huile-terre.

b) TRANSFORMATION EN COORDONNÉES DE FREUNDLICH

Parmi les relations mathématiques essayant de traduire le phénomène d'adsorption, la relation de Freundlich est la plus couramment utilisée.

$$\frac{x}{m} = k\, c^n$$

où x représentera la quantité de couleur enlevée par m % d'adsorbant pour atteindre la couleur finale c, k et n étant des constantes caractéristiques à la fois de l'adsorbant et de l'adsorbat. Cette relation exponentielle se transforme en une droite si on la met sous la forme :

$$\log \frac{x}{m} = n \log c + \log k$$

La représentation graphique selon Freundlich des isothermes de décoloration de la figure 16 conduit aux courbes de la figure 17.

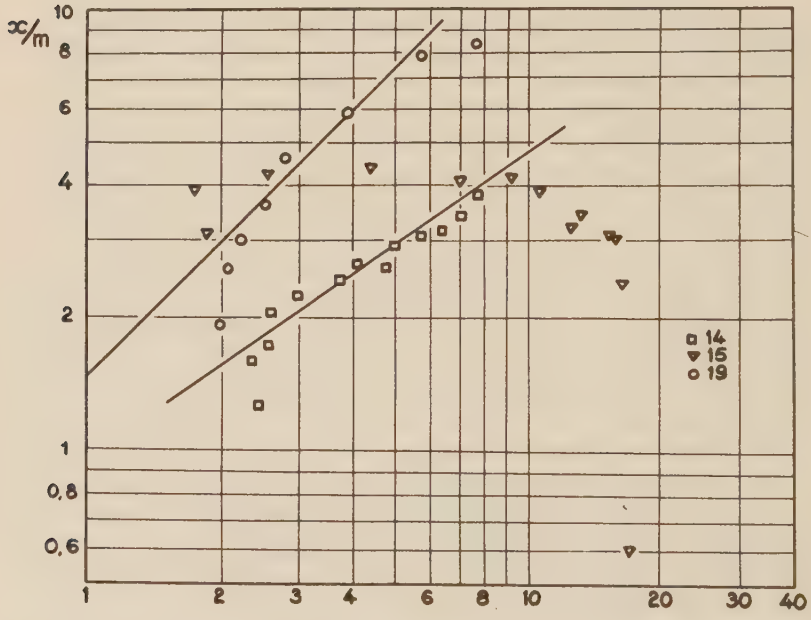

FIGURE 17
Isothermes, selon Freundlich, d'une huile brute et de deux huiles neutres

On constate aisément en examinant la figure 17 que dans aucun des cas, les points expérimentaux ne s'alignent rigoureusement sur une droite, ce qu'ils feraient si la relation de Freundlich était satisfaite. Seule la partie centrale des isothermes peut s'assimiler en première approximation

à un segment de droite. Il semble d'ailleurs qu'il s'agisse plutôt d'une partie de courbe exponentielle que l'on confond avec une tangente (ou une sécante moyenne). De part et d'autre de ce segment rectiligne l'isotherme s'incurve et paraît tendre vers deux limites représentées pour de faibles pourcentages de terre par la couleur initiale de l'huile, pour des pourcentages élevés par la couleur extrême que l'huile décolorée ne semble pas pouvoir dépasser. La limite inférieure est plus nettement visible dans le cas des huiles neutres, la limite supérieure mieux caractérisée pour l'huile brute.

c) Transformation en coordonnées de Langmuir

Les physico-chimistes spécialistes de l'adsorption considèrent que lorsque l'isotherme tend nettement vers une asymptote parallèle à l'axe des abscisses, la relation de Langmuir rend mieux compte du phénomène que celle de Freundlich. Rappelons que l'équation de Langmuir sous sa forme simple s'écrit, avec les mêmes notations que ci-dessus :

$$\frac{x}{m} = \frac{Ac}{1 + Bc}$$

A et B étant deux nouvelles constantes caractéristiques, on peut la transformer en :

$$\frac{m}{x} = \frac{1}{A} \times \frac{1}{c} + \frac{B}{A}$$

qui permet une représentation graphique linéaire.

Les isothermes de la figure 16 ont été exprimées cette fois, selon Langmuir. Nous avons représenté les résultats obtenus sur la figure 18.

Ici encore comme précédemment les points expérimentaux ne s'alignent pas sur une droite. La relation de Langmuir n'est donc pas, elle non plus, totalement satisfaite. Seule la partie centrale des courbes est très approximativement assimilable à une droite. Elle est prolongée à droite et à gauche de deux parties curvilignes tendant vers des asymptotes correspondant comme précédemment aux deux

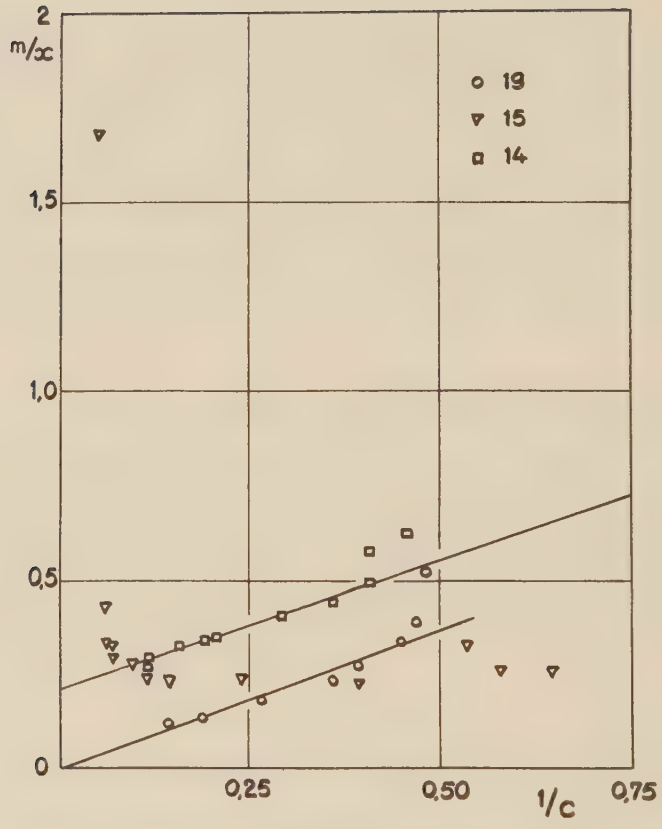

FIGURE 18
Isothermes, selon Langmuir, d'une huile brute et de deux huiles neutres

limites que constituent la couleur initiale et la couleur maximum qu'atteint l'huile décolorée.

d) MISE EN ÉVIDENCE DES IRRÉGULARITÉS

Les isothermes de décoloration sous la forme classique où nous les avons présentées $[c = f(m)]$ ne mettent pas en évidence de façon nette les irrégularités qui apparaissent lorsqu'on les transforme selon Freundlich ou selon Langmuir. Si l'on porte par contre les rendements de décolo-

ration en fonction de la quantité d'agent adsorbant, les défectuosités des courbes sont plus sensibles (fig. 19).

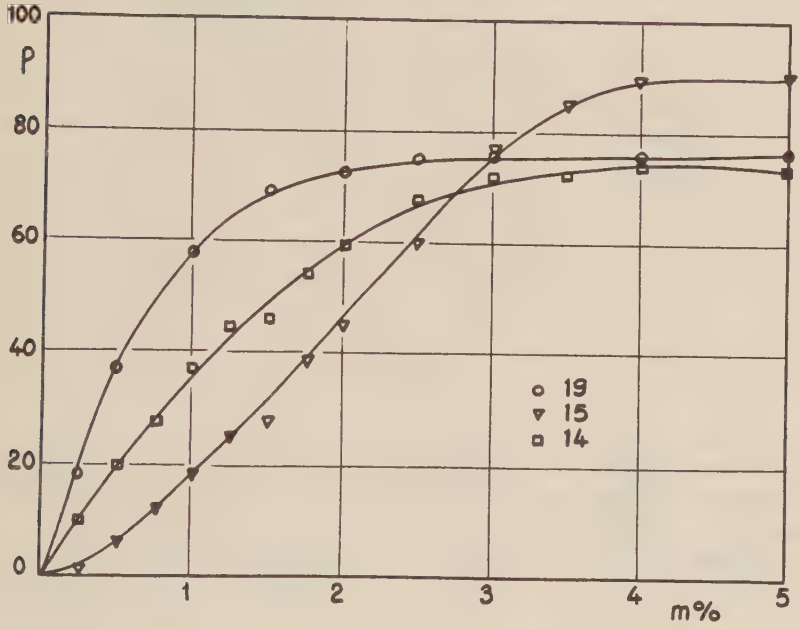

FIGURE 19
Rendements de décoloration après 30 minutes à 80° d'une huile brute et de deux huiles neutres traitées par des quantités croissantes de terre

Les courbes comprennent très nettement trois parties dont l'importance est plus ou moins grande, selon la nature de l'huile à décolorer.

La partie centrale est une courbe régulière à allure logarithmique qui correspond aux parties rectilignes des isothermes selon Freundlich ou Langmuir. La forme de cette partie centrale nous a suggéré de transformer les courbes $\rho = f(m)$ et de porter le rendement en fonction du log. du pourcentage d'agent adsorbant. On obtient ainsi des courbes en S tout à fait caractéristiques.

Il existe également une autre possibilité de définir à priori la partie linéaire des isothermes selon Freundlich

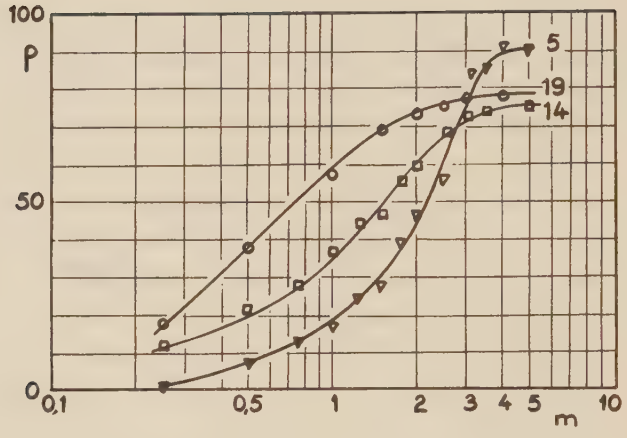

FIGURE 20
Courbes $\rho = f(\log m)$ *pour une huile brute et deux huiles neutres*

ou selon Langmuir. Considérons les variations du rapport x/m en fonction de m, c'est-à-dire celles de la quantité de pigments adsorbés par un pour cent d'agent adsorbant en fonction du pourcentage d'agent adsorbant utilisé. Si la relation de Freundlich ou celle de Langmuir est satisfaite, la courbe théorique obtenue est une branche d'hyperbole. On constate nettement sur la figure 21 que dans le cas pratique l'allure est très différente et que les courbes expérimentales ne se confondent avec la courbe théorique, que pour certains pourcentages d'adsorbant. Seuls, les points se trouvant sur la courbe théorique, doivent être retenus pour les essais d'application des relations mathématiques.

II. — Essai de détermination et d'emploi des coefficients selon Freundlich et selon Langmuir

Les isothermes que nous venons d'étudier montrent nettement que ni la relation de Freundlich ni la relation de Langmuir ne s'appliquent de façon intégrale. Leur application ne peut être que limitée à un domaine relativement étroit, correspondant heureusement aux conditions indus-

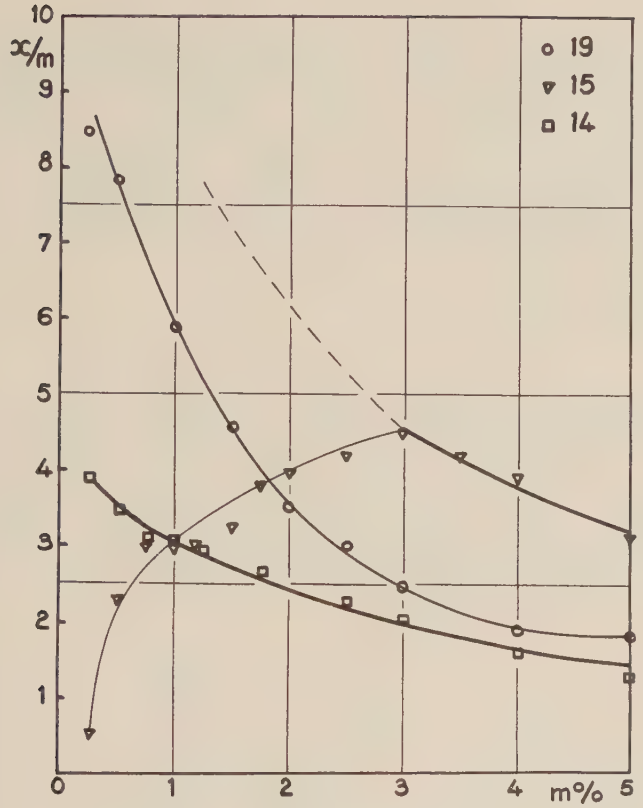

FIGURE 21
Variation de la quantité de pigments adsorbés par 1 % d'adsorbant en fonction du pourcentage d'adsorbant

trielles de décoloration les plus courantes. De plus, dans ce domaine limité leur application ne sera qu'approximative étant donné la forme générale des isothermes.

a) CALCUL DES COEFFICIENTS k et n, 1/A et B/A

La détermination des coefficients k et n de la relation de Freundlich appliquée à la décoloration semble généralement faite par des méthodes graphiques. Ce processus nous paraissant donner des résultats insuffisamment pré-

cis, nous avons eu recours, pour la détermination des coefficients k et n de la relation de Freundlich et des coefficients 1/A et B/A de celle de Langmuir, au calcul statistique à partir des valeurs des points expérimentaux considérés comme étant situés dans le domaine d'application. Les formules suivantes, formules classiques de calcul de la droite de régression (dans lesquelles N représente le nombre d'essais retenus et où c, x et m ont leur signification habituelle), nous donnent les valeurs cherchées.

Relation de Freundlich :

$$n = \frac{N \Sigma \log c \cdot \log \frac{x}{m} - \Sigma \log c \, \Sigma \log \frac{x}{m}}{N \Sigma (\log c)^2 - (\Sigma \log c)^2}$$

$$\log k = \frac{\Sigma (\log c)^2 \cdot \Sigma \log \frac{x}{m} - \Sigma \log c \, \Sigma \log c \cdot \log \frac{x}{m}}{N \Sigma (\log c)^2 - (\Sigma \log c)^2}$$

Relation de Langmuir :

$$\frac{1}{A} = \frac{N \Sigma \frac{1}{c} \cdot \frac{m}{x} - \Sigma \frac{1}{c} \Sigma \frac{m}{x}}{N \Sigma \frac{1}{c^2} - \left(\Sigma \frac{1}{c} \right)^2}$$

$$\frac{B}{A} = \frac{N \Sigma \frac{1}{c^2} \cdot \Sigma \frac{m}{x} - \Sigma \frac{1}{c} \Sigma \frac{1}{c} \cdot \frac{m}{x}}{N \Sigma \frac{1}{c^2} - \left(\Sigma \frac{1}{c} \right)^2}$$

Ce mode opératoire appliqué à deux isothermes déterminées successivement sur le même couple huile/terre nous a conduit aux résultats suivants :

Relation de Freundlich :

1°)	$k = 0{,}85$	$n = 0{,}80$
et	$k = 0{,}80$	$n = 0{,}75$
2°)	$k = 1{,}35$	$n = 0{,}90$
et	$k = 1{,}20$	$n = 1{,}05$

Relation de Langmuir :

$$1°) \quad \frac{1}{A} = 0{,}80 \qquad \frac{B}{A} = 0{,}30$$

$$\text{et } \frac{1}{A} = 0{,}70 \qquad \frac{B}{A} = 0{,}60$$

$$2°) \quad \frac{1}{A} = 0{,}60 \qquad \frac{B}{A} = 0{,}10$$

$$\text{et } \frac{1}{A} = 0{,}80 \qquad \frac{B}{A} = 0{,}15$$

Ces résultats mettent en relief la concordance satisfaisante existant entre deux tracés d'isothermes successifs. Il est possible sur le vu de l'ensemble de nos résultats et de ceux-ci en particulier, de dire que pour l'une et l'autre des relations les coefficients seront connus au mieux à $\pm$ 0,05 près et au moins à $\pm$ 0,10 près, en notant toutefois une moins bonne reproductibilité des coefficients selon Langmuir.

b) Résultats expérimentaux

Nous avons tracé pour de nombreux couples huile neutre/agent d'adsorption des isothermes de décoloration et calculé les constantes correspondant selon Freundlich ou selon Langmuir. Dans tous les cas les points visiblement aberrants par rapport à une droite moyenne ont été écartés; il s'agit toujours de points correspondant aux pourcentages de terre les plus faibles (0,25 et parfois 0,5 %) ou les plus forts (5, 4 ou quelquefois 3 %). Les plus significatifs d'entre nos résultats sont réunis dans le tableau VI. Dans la première partie de ce tableau, nous avons réuni des séries d'isothermes obtenues avec des terres identiques, donc mettant en évidence l'influence de l'huile. Dans la deuxième partie, au contraire, c'est l'huile qui reste constante et l'agent adsorbant dont les propriétés sont mises en évidence.

Tableau VI

Coefficients selon Freundlich ou selon Langmuir pour divers couples huile neutre/agent adsorbant

Température : 80 °C Durée : 30 minutes

Référence		Caractéristiques de l'huile		Coefficients selon			
				Freundlich		Langmuir	
Agent adsorbant	Huile	Brillance Y	Couleur Δ	k	n	1/A	B/A
K	N 134	90,15	4,50	1,10	0,90	0,70	0,15
K	N 137	93,70	2,83	0,45	0,60	2,25	0,15
K	NO 138	92,80	3,25	0,50	1,15	1,85	0,10
K	P 140	93,25	3,04	0,85	0,80	0,80	0,30
L	N 134	90,50	4,34	1,55	0,90	1,25	- 0,05
L	N 137	93,30	3,01	0,75	1,15	1,50	- 0,15
L	NO 138	92,90	3,20	0,80	1,65	3,20	- 0,25
L	P 140	93,25	3,04	1,40	0,90	0,60	0,10
A	L 132	80,60	9,37	1,50	1,00	0,75	0,00
B	"	80,45	9,45	1,35	1,35	0,80	- 0,05
C	"	80,25	9,55	1,30	1,45	1,00	- 0,10
D	"	80,45	9,45	1,20	1,20	0,50	- 0,05
E	"	80,40	9,47	1,40	1,95	0,70	- 0,15
F	"	80,60	9,37	1,40	1,00	0,85	- 0,05
G	"	80,90	9,21	1,05	1,80	0,95	- 0,20
H	"	80,65	9,34	2,50	1,25	0,45	- 0,05
I	"	80,80	9,26	1,45	1,35	0,70	- 0,05
J	"	81,20	9,04	1,65	1,25	0,65	- 0,05
K	NO 138	92,80	3,25	0,50	1,15	1,85	0,10
L	NO 138	92,90	3,20	0,80	1,65	3,20	- 0,25
N	NO 138	92,80	3,25	0,05	1,75	11,90	- 1,75
P	NO 138	92,60	3,34	0,80	1,80	1,07	- 0,15
Q	NO 138	92,70	3,29	0,45	1,15	2,75	- 0,40

Les chiffres du tableau VI méritent les commentaires suivants :

1°) Pour des couples huile neutre/agent adsorbant différents on constate, comme on pouvait s'y attendre, qu'aussi bien les constantes selon Freundlich que celles selon Langmuir varient. Notons immédiatement ici que ces variations ne sont pas imputables aux différences d'humidité des terres. Il serait permis de penser en effet que puisque l'humidité est rapidement éliminée les quantités de terre mises en jeu sont différentes. On constate toutefois aisément que si par le calcul on ramène toutes les terres à une humidité moyenne constante égale à 10 % les variations qui en résultent pour les divers coefficients sont très faibles et toujours de l'ordre de la précision de nos évaluations.

2°) Si on travaille avec une terre constante (première partie du tableau VI) on constate que l'un des coefficients (k dans la relation de Freundlich, 1/A dans celle de Langmuir) varie dans d'assez larges limites, l'autre coefficient (n ou B/A) à une exception près, semble osciller autour d'une valeur moyenne. Ce dernier coefficient serait plus caractéristique des propriétés de la terre.

3°) Lorsque l'huile est maintenue constante et que la terre varie (deuxième partie du tableau VI) les deux coefficients k et n de la relation de Freundlich varient de façon très sensible. Les coefficients de la relation de Langmuir par contre ne paraissent varier que dans des limites assez étroites dépendant de la qualité de l'huile.

Les constatations expérimentales suivantes peuvent être ajoutées aux chiffres bruts du tableau VI :

1°) Les terres A et B représentent des lots différents de terre de la même origine dont l'un a été conservé pendant plus de deux ans au laboratoire (A) et l'autre utilisé presque dès réception (B). Leurs isothermes (fig. 22 I) sont très voisines. Leurs coefficients k sont assez proches (1,50 et 1,35), le coefficient n a décru avec le temps (1,00 et 1,35). Les coefficients selon Langmuir sont par contre identiques.

2°) Les terres B et C ont été obtenues à partir de la même matière première par des traitements identiques qui ne diffèrent entre eux que par l'efficacité du lavage. Les

terres B et C ne diffèrent donc entre elles que par leur acidité minérale soluble et le pH de leurs suspensions

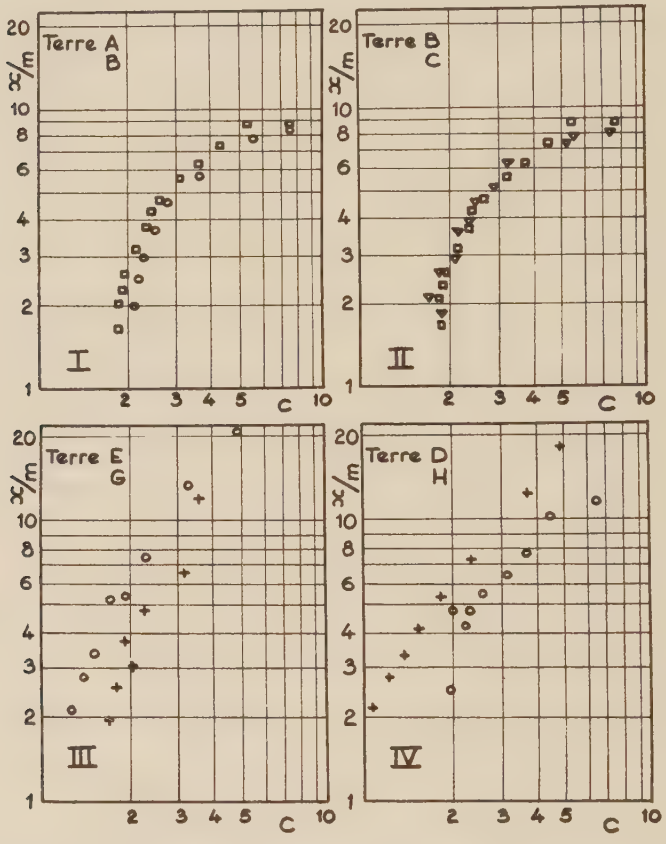

FIGURE 22
Isothermes de décoloration d'une même huile par des terres différentes
I) Terres A et B
II) Terres B et C
III) Terres E et G
IV) Terres D et H

aqueuses. Leurs isothermes de décoloration d'une huile neutre dépourvue de savon sont confondues (fig. 22 II). Les coefficients selon Freundlich sont pratiquement identiques

(1,35-1,30, et 1,35-1,45), ceux selon Langmuir, quoique voisins, sont plus différents (1/A 0,80 et 1,00).

3°) Les terres E et G, d'une part, D et H d'autre part, ont des origines différentes, mais des caractéristiques d'acidité analogues. Elles conduisent à des isothermes nettement différenciées (fig. 22 III et 22 IV).

Ces différences se répercutent de façon plus sensible sur leurs constantes selon Freundlich ($k = 1{,}40$ et 1,05, 1,20 et 2,50; $n = 1{,}95$ et 1,80, 1,20 et 1,25) que sur les constantes selon Langmuir dont les variations sont pratiquement négligeables. Des conclusions analogues peuvent être mises en lumière pour les couples de terre A et F, C et J ou I et J.

4°) Les différences ou les analogies entre des terres activées (K et L) d'une part, une terre naturelle N, et deux noirs d'autre part, l'un d'origine minérale (P) l'autre d'origine végétale (Q) ressortent à notre sens plus nettement du calcul des constantes selon Freundlich que de celles selon Langmuir.

c) Conclusion

Les valeurs rapportées par le tableau VI, en bon accord avec nos observations générales nous permettent les conclusions suivantes, en précisant de nouveau au préalable que la forme générale de l'isotherme est une courbe, dont seule la partie centrale peut en première approximation et faute d'une meilleure interprétation actuelle des phénomènes, être assimilée à un segment de droite. Sous ces réserves, il est possible, afin de disposer d'un instrument de travail pour des recherches ultérieures, d'appliquer la relation de Freundlich à la partie médiane de l'isotherme, les constantes k et n exprimant les propriétés globales du couple huile/agent adsorbant. Leur détermination peut être faite par calcul, après une sélection parfois délicate des valeurs expérimentales.

La relation de Langmuir sous sa forme générale doit être écartée car elle ne met pas en évidence aussi nettement que la relation de Freundlich les analogies ou les différences constatées entre les diverses huiles ou les différents agents adsorbants. Il faut d'ailleurs remarquer ici

que Chakravarti et Dhar [68] ont proposé d'énoncer la relation de Langmuir $q = \frac{AP}{1 + BP}$ sous la forme :

$$q = \frac{AP^n}{1 + BP^n}$$

qui lorsque P devient très petit se confond avec la relation de Freundlich.

III. — **Origine des parties asymptotiques mises en évidence**

Nous avons indiqué ci-dessus que lors de la décoloration isotherme d'une huile par un agent adsorbant, quel que soit le couple huile/agent adsorbant mis en jeu, lorsque l'on cherche à exprimer le phénomène en coordonnées de Freundlich, on constate que de part et d'autre de la partie centrale, dont nous venons de voir qu'elle peut être assimilée à un segment de droite justifiable de la relation fondamentale, apparaissent plus ou moins nettement selon les cas deux parties incurvées, la courbe tendant asymptotiquement vers deux limites, l'une représentée par la couleur initiale de l'huile, l'autre par une couleur extrême que l'on ne peut dépasser.

S'il est très aisé de comprendre que l'isotherme expérimentale ne peut exister qu'à partir de la couleur initiale de l'huile, et même d'admettre qu'il peut subsister une couleur finale non éliminable dans les conditions pratiques de décoloration, on peut par contre se demander pourquoi le phénomène n'est pas purement linéaire et rechercher les raisons pour lesquelles l'isotherme tend asymptotiquement vers ces limites. Ne disposant pas de vérifications expérimentales quantitatives et nous basant uniquement sur nos observations nous voudrions cependant indiquer les hypothèses qui nous semblent pouvoir expliquer le phénomène.

1) *Limite inférieure.* — Lorsque la décoloration augmente les quantités de pigments restant dans l'huile vont en décroissant; lorsque l'on approche de la couleur finale

limite, il n'y a pratiquement plus de pigments dans l'huile et bien que la quantité de terre soit élevée, on peut se demander si la vitesse d'adsorption (fonction de la proportion de terre et de celle de pigments) ne diminue pas dans de larges limites et si par suite, dans le temps que nous nous sommes imposé, l'équilibre est atteint. On peut également penser à l'existence, ou plutôt à la formation en présence de terre de structures chromophores nouvelles non adsorbables dans les conditions habituelles.

2) *Limite supérieure.* — Lorsque l'on traite une huile à décolorer par peu d'agent adsorbant, on peut imaginer, par analogie à ce que nous avons dit ci-dessus, que la vitesse de décoloration est trop faible pour que l'équilibre soit atteint dans les limites fixées. En présence de quantités de terre suffisantes la vitesse d'adsorption augmenterait également et l'équilibre serait atteint en 30 minutes. On peut également penser, et les résultats obtenus sur les huiles brutes apportent de sensibles appuis à cette thèse, que les non-glycérides ou les produits d'oxydation inévitablement présents dans l'huile à décolorer s'adsorbent préférentiellement aux pigments et qu'une quantité minimum d'agent adsorbant doit être mise en jeu pour que l'équilibre d'adsorption des pigments puisse être atteint.

Il ne s'agit là évidemment que d'hypothèses, que nous aurions souhaité pouvoir vérifier expérimentalement.

CHAPITRE VI

INFLUENCE DES ACIDES GRAS LIBRES ET DES SAVONS

Il est bien connu, que lorsque plusieurs corps sont mis en présence d'un agent adsorbant ils s'adsorbent concurremment. Dans le cas d'une solution, non seulement les molécules des corps dissous, mais également celles du solvant participent au phénomène. Il convient de se demander si l'adsorption de certains constituants ne peut se faire de façon préférentielle et si leur adsorption n'inhibera pas ou ne limitera pas celle des autres corps présents. Le problème ne semble d'ailleurs pas avoir été abordé du point de vue théorique.

Dans le cas pratique représenté par les huiles à décolorer, nous rencontrerons toujours à côté des pigments d'autres non-glycérides dont la nature et les proportions varient d'un lot à l'autre. Le technicien sait par expérience que parfois les non-glycérides peuvent être nuisibles. Mais aucune étude systématique n'a encore été faite.

Le but du présent chapitre est d'amorcer cette étude en l'absence d'autres non-glycérides dans deux cas très simples, celui des acides gras libres et celui des savons neutres.

I. — Influence des acides gras libres

a) Conditions expérimentales

Des acides gras totaux d'arachide ont été préparés par hydrolyse d'une huile brute hydratée en présence de 60 % d'eau à 240 °C pendant 4 heures (pression 35 kg environ) purifiés ensuite par entraînement à la vapeur d'eau sous vide partiel (170-190 °C sous 20-25 mm) et séchés.

Ces acides gras ont été incorporés à une huile neutre préparée dans les conditions précises que nous avons définies, de façon que le mélange final ait une acidité de 3 % environ. L'huile de base et l'huile acidifiée ont été décolorées comparativement par deux terres de caractéristiques et de propriétés nettement différentes, l'une (K) à réaction peu acide et à faible acidité soluble, l'autre (L) à réaction très acide et à forte acidité soluble : à 80 °C l'influence de la durée de chauffage et les isothermes après 30 minutes ont été étudiées.

b) Résultats obtenus

Comme lors des essais relatés au chapitre IV aucune influence notable de la durée de chauffage au delà de 20 minutes n'a pu être mise en évidence. L'acidité libre ne crée pas de réversion de couleur.

Les isothermes tracées sont confondues ou très voisines (fig. 23 I et II).

Les courbes tracées à partir des résultats des décolorations au moyen de la terre à acidité soluble élevée (terre L) sont pratiquement confondues. Le calcul des coefficients selon Freundlich confirme l'identité des deux décolorations (1re partie du tableau VII). Par contre les courbes obtenues en utilisant la terre K à faible acidité soluble sont légèrement décalées. En présence d'acides gras libres le rendement de décoloration a baissé. La diminution ne peut être attribuée à des erreurs de mesure. Cet écart apparaît cependant à peine si on détermine les coefficients selon

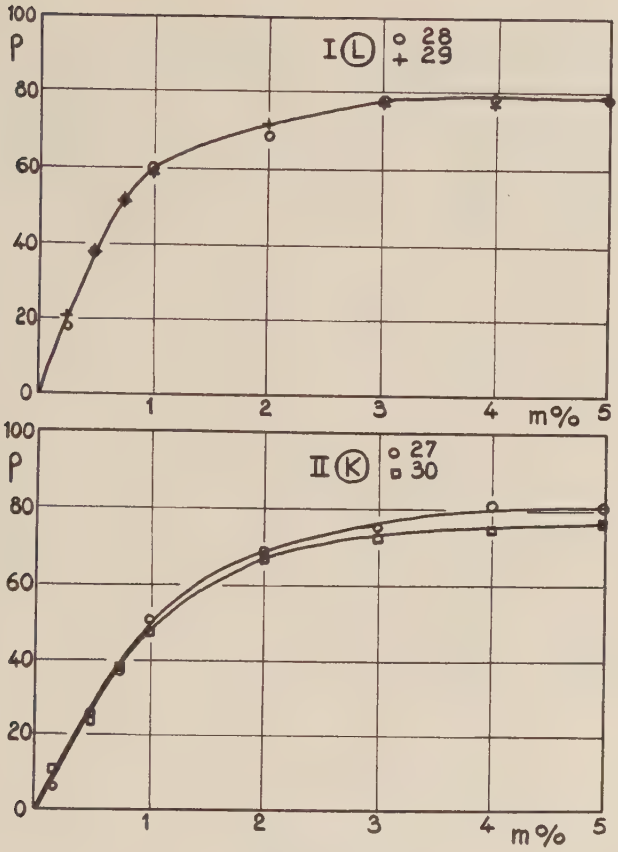

FIGURE 23
Variations du rendement de décoloration en fonction de la quantité de terre pour des huiles d'acidités libres différentes
I) Terre à acidité soluble élevée.
II) Terre à faible acidité soluble.

FREUNDLICH (1re partie du tableau VII); les valeurs trouvées pour k sont à la limite des erreurs expérimentales.

Il est donc possible de conclure que l'acidité libre des huiles exerce une influence nulle ou négligeable, lorsque la décoloration est faite au moyen de terres à réaction très acide et à acidité soluble élevée. Par contre les acides gras libres inhibent, mais d'une façon très faible le pouvoir

décolorant d'une terre à réaction neutre ou faiblement acide, dépourvue en particulier d'acidité soluble.

On pourrait par ailleurs penser que les acides gras sont adsorbés par les terres et en particulier par les terres faiblement acides. La sensibilité peut-être insuffisante de nos techniques d'analyse ne nous a pas permis de mettre en évidence des différences d'acidité entre les diverses huiles décolorées.

TABLEAU VII

Influence de l'acidité libre et des savons neutres sur les coefficients selon Freundlich

Nature de la terre	Nature de l'huile	Coefficients selon Freundlich	
		k	n
Terre peu acide	Huile neutre	1,10	0,90
"	Huile à 3 % d'acidité	1,10	0,90
Terre acide	Huile neutre	1,55	0,90
"	Huile à 3 % d'acidité	1,50	0,95
Terre peu acide	Huile neutre	0,85	0,80
"	Huile renfermant 160 mg de savon	0,70	0,65
Terre acide	Huile neutre	1,40	0,90
"	Huile renfermant 160 mg de savon	0,80	0,70

II. — **Influence des savons**

a) CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

Des savons neutres furent obtenus par neutralisation d'une solution alcoolique d'acides gras d'arachide par la quantité stoechiométrique de lessive de soude, puis évaporation à basse température et sous vide du solvant. Les savons neutres, anhydres, sont pratiquement insolubles à

froid dans les huiles neutres et sèches. Les essais de dissolution auxquels nous avons procédé, soit à froid, soit par léger chauffage suivi d'un repos à température ambiante pendant plusieurs jours, nous ont tous permis de constater que si l'acidité et l'humidité sont respectivement inférieures à 0,1 %, le savon ne se dissout pas ou reflocule et est séparable par filtration, l'huile filtrée contenant alors moins de 10 mg de savon. Les teneurs en savon plus élevées trouvées pour certaines huiles prélevées en cours de fabrication peuvent s'expliquer, en dehors de tout échantillon non homogène, par la présence d'humidité ou d'acidité en proportion plus élevée, celle-ci surtout devant favoriser la dissolution des savons neutres par la formation de savons acides à caractère moins polaire.

Ne pouvant obtenir une huile limpide chargée en savon nous avons décidé d'utiliser une suspension très fine et très homogène. Pour cela une quantité convenable de savon est dissoute dans de l'eau à la concentration de 10 % et intimement mélangée à de l'huile. Cette dilution mère est ensuite séchée, puis étendue avec de l'huile jusqu'à ce que le mélange final contienne la quantité voulue de savon. Nous avons obtenu ainsi une huile renfermant 160 mg de savon pour 100 g, tandis que l'huile de base n'en contenait que 1 mg.

Les deux lots ont été traités comme lors de l'étude de l'influence de l'acidité par les deux terres K et L. A 80 °C, l'influence de la durée de chauffage et les isothermes après 30 minutes ont été étudiées.

b) Résultats obtenus

En présence de savons, sous réserve évidemment que la proportion de ceux-ci soit notable, il est peu judicieux de prolonger outre mesure la durée de chauffage. En effet si entre 10 et 30 minutes aucune action néfaste n'est notée, on constate un début de réversion lorsque la durée de chauffage est portée à 90 minutes. Il semble que l'effet soit plus sensible en présence de la terre à réaction acide qu'en présence de la terre neutre.

Le tracé des courbes de rendement de décoloration en

fonction de la quantité de terre met nettement en évidence l'influence néfaste des savons (fig. 24 I et II).

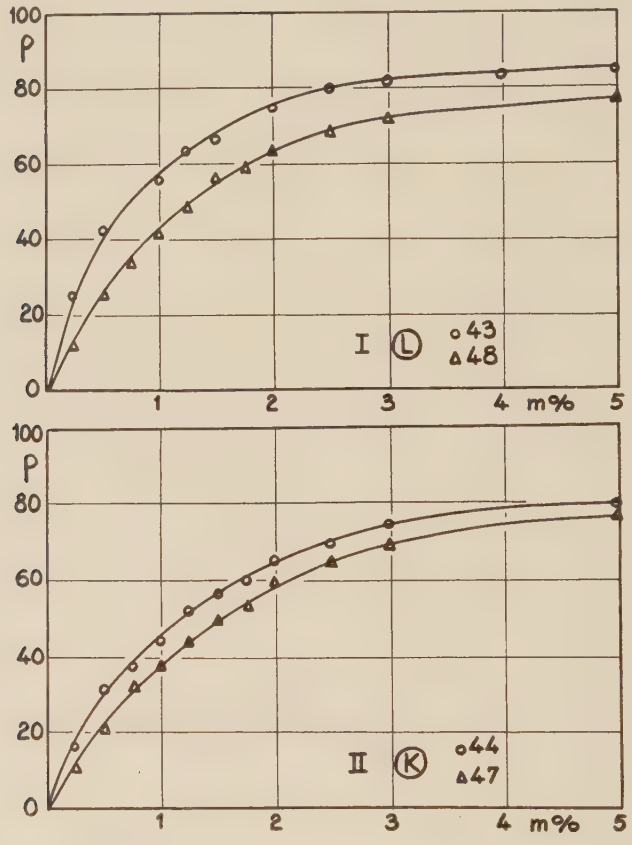

FIGURE 24
Variations du rendement de décoloration en fonction de la quantité de terre pour des huiles à teneurs en savon différentes
I) Terre à acidité soluble élevée.
II) Terre à faible acidité soluble.

Quelles que soient la quantité de terre mise en jeu et les qualités de celle-ci, la décoloration en présence de savon est plus faible.

Les courbes tracées à partir des résultats de décoloration au moyen de la terre à réaction peu acide (terre K) sont peu mais nettement décalées. L'action du savon est sensible mais peu importante. Le calcul des coefficients selon FREUNDLICH confirme cette observation (2e partie du tableau VII).

L'influence du savon est beaucoup plus marquée pour la terre à réaction fortement acide (terre L). Les courbes sont beaucoup plus écartées. Cette influence se manifeste plus nettement aux concentrations en terre inférieures à 2 % qu'au-dessus, le rendement de décoloration pouvant alors être diminué de près de 15 %. Les coefficients selon FREUNDLICH sont de nouveau affectés par la présence de savons (2e partie du tableau VII).

Dans les deux cas l'influence du savon se manifeste à la fois sur les coefficients k et n. Les variations du coefficient k sont toutefois beaucoup plus importantes que celles du coefficient n. Ce résultat indique que la manière dont absorbe la terre (exprimée par n) est peu altérée, mais que par contre le pouvoir adsorbant spécifique (exprimé par k) est diminué par la présence de savon. Autrement dit, l'allure générale de la décoloration ne sera que peu modifiée, mais il faudra beaucoup plus de terre pour arriver au même résultat.

Dans les huiles décolorées et filtrées on ne retrouve pas de savon, celui-ci est retenu par la terre (ou par le filtre). L'acidité des huiles décolorées en présence de savon est légèrement supérieure à celle de l'huile de base, surtout lorsqu'on utilise la terre à acidité soluble élevée. Une évaluation quantitative ne peut toutefois pas être donnée avec certitude, d'une part en raison des très faibles variations possibles de l'acidité (moins de 0,15 %) et d'autre part des difficultés de détermination d'acidité dans des huiles absolument saturées en gaz carbonique qu'il est très difficile d'éliminer totalement.

Quoiqu'il en soit, l'inhibition très nette des terres activées par les savons doit inciter les industriels, lorsqu'ils ne le font déjà, à laver leurs huiles neutralisées avant blanchiment.

CHAPITRE VII

MODIFICATIONS DU SPECTRE U.V. DES HUILES AU COURS DE LA DÉCOLORATION

Parmi les multiples réactions qui, pendant la décoloration ont lieu en même temps que l'adsorption des pigments, il faut distinguer entre les phénomènes secondaires d'adsorption dus aux non glycérides polaires ou aux produits d'oxydation des triglycérides, qui correspondent à l'action de l'huile sur la terre, et les modifications chimiques pouvant se produire dans les chaînes grasses que nous imputerons à l'action de la terre sur l'huile. Dans ce domaine il est courant de signaler, et nous l'avons nous-même mis en évidence au chapitre précédent, la remontée d'acidité des huiles neutralisées renfermant des savons lorsqu'elles sont traitées par des terres activées, principalement celles à caractère acide.

Une autre action, dont on ne connaît encore pratiquement pas l'origine et le mécanisme, ni surtout les conséquences, a été récemment mise en lumière par les modifications qui interviennent dans le spectre U.V. des huiles au cours de la décoloration. On constate en effet par traitement au moyen de terres activées, une diminution de l'absorption à 232 mμ tandis que des pics caractéristiques des systèmes triéniques conjugués apparaissent dans la

région de 270 mμ. Wolff [54] attribue le phénomène à une transformation des hydroperoxydes linoléiques inévitablement présents dans les corps gras.

Ayant effectué de très nombreuses décolorations avec des agents d'adsorption différents et dans des conditions diverses, nous avons dans les cas les plus caractéristiques déterminé les modifications du spectre U.V. C'est l'étude de ces modifications que nous voudrions aborder dans ce chapitre.

I. — Formes générales des spectres U.V.

a) Huiles brutes

Nous avons tracé systématiquement le spectre U.V. de nos huiles brutes, dans les conditions expérimentales précises que nous avons indiquées précédemment. Un solvant de référence et de dilution parfaitement purifié nous a permis de poursuivre nos mesures jusqu'à 215 mμ sans augmentation excessive de la largeur de fente. Les nombreux spectres que nous avons ainsi tracés peuvent se ranger en trois classes dont les formes caractéristiques sont représentées par les courbes de la figure 25.

Tous les échantillons examinés présentent une absorption faible, mais régulièrement croissante entre 325 et 260 mμ. Pour de plus courtes longueurs d'onde on peut noter : soit une augmentation continue de la densité optique sans qu'apparaisse d'accident caractéristique (spectre I),

— soit une élévation continue de celle-ci avec un palier dans la région 235-225 mμ se traduisant par un épaulement sur le spectre (spectre II),

— soit enfin un accroissement suivi d'une diminution puis d'une remontée qui fait apparaître sur le spectre un pic caractéristique dans la région 235-225 mμ.

Remarquons ici que bien que notre spectrophotomètre soit parfaitement réglé en longueur d'onde et fréquemment vérifié, nous avons trouvé le plus souvent le maximum du pic à 228 mμ, quelquefois à 230 mais très rarement à 232 mμ.

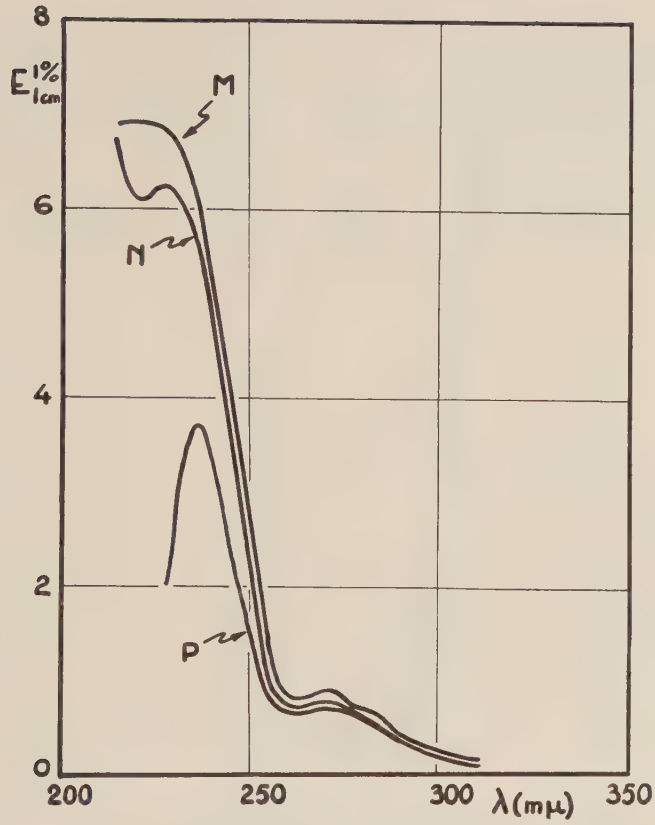

FIGURE 25
Spectres U.V. caractéristiques d'huiles brutes

b) HUILES NEUTRES ET HUILES DÉCOLORÉES

Les traitements de préparation auxquels nous soumettons nos huiles affectent peu la forme générale de leur spectre dans l'ultraviolet.

En particulier on notera que l'absorption spécifique dans la région 235-225 mμ n'augmente que dans de faibles proportions, indiquant que nos échantillons ne subissent que peu d'altération oxydative au cours des traitements (fig. 26).

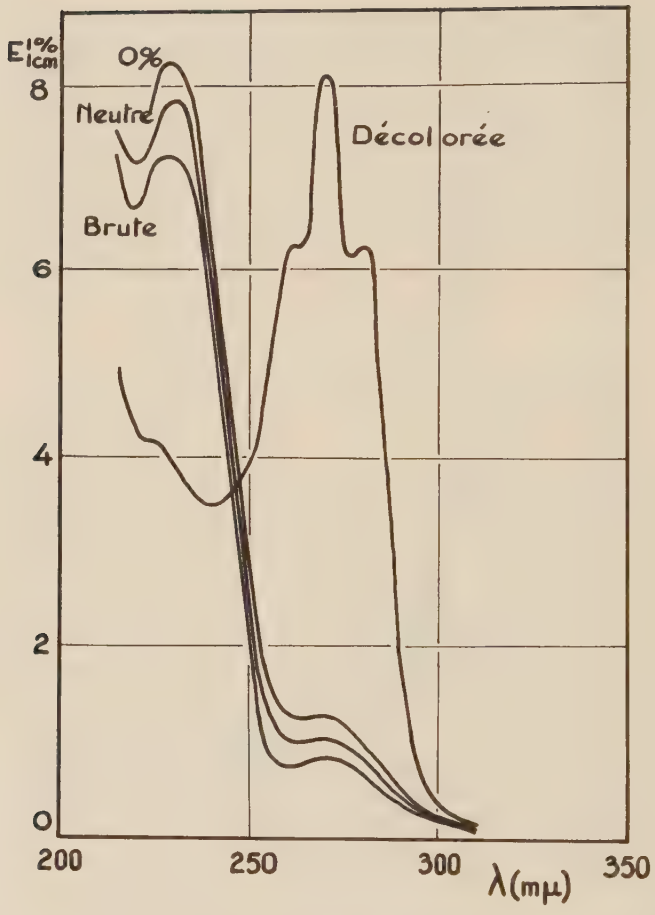

FIGURE 26
Spectres U.V. d'huiles en cours de raffinage
I) Huile brute.
II) Huile neutre.
III) Point 0 %.
IV) Huile traitée par une terre activée.

De même aucune modification importante du spectre ne peut être notée par suite des effets thermiques en cours de décoloration (point 0 %).

Par contre, comme l'a signalé WOLFF, lorsqu'on fait

agir une terre activée, de profondes modifications interviennent. En-dessous de 250 mμ et plus particulièrement dans la région 225-235 mμ, l'absorption spécifique décroît, tandis que dans la région de 260-280 mμ apparaissent nettement les trois pics caractéristiques des systèmes triéniques. Le pic central, toujours le mieux nettement marqué, a inéluctablement son sommet à 270 mμ, quelle que soit la forme du spectre de l'huile non décolorée.

II. — Influence de la nature de l'adsorbant

Parmi les principaux facteurs susceptibles de provoquer les modifications du spectre U.V. que nous venons de noter, la nature et les caractéristiques de l'agent adsorbant doivent être considérées en premier. Ayant au cours des chapitres précédents étudié du point de vue de leur pouvoir décolorant de nombreuses terres, nous avons sélectionné des huiles décolorées dans des conditions identiques (80 °C, 30 minutes, 1 % d'agent adsorbant) et avons tracé leurs spectres U.V. L'étude de ces spectres nous a conduit au tableau VIII dans lequel ont été réunies les absorptions spécifiques à certaines longueurs d'onde caractéristiques.

On notera immédiatement à partir des résultats du tableau VIII que seules les terres activées (terres A à L) provoquent une transformation chimique décelable par les modifications du spectre U.V. Par contre, et comme l'a déjà signalé Wolff [54], ni les terres naturelles (N) ni les noirs (P et Q) ne produisent d'effet pouvant être mis en évidence par le spectre U.V.

L'importance des modifications produites par les terres activées traduite par l'abaissement de l'absorption spécifique dans la région 225-235 mμ et surtout par l'augmentation dans la région de 270 mμ est, bien qu'aucune relation précise ne puisse être énoncée, directement liée avec les caractéristiques de la terre. Plus celle-ci est acide, plus elle renferme d'acidité minérale soluble, plus, toutes conditions égales par ailleurs, le pic à 270 mμ est élevé.

TABLEAU VIII

Influence de la nature de l'adsorbant sur les modifications du spectre U.V.
(Pour les conditions opératoires voir le texte)

Référence de l'adsorbant	de l'huile	228 mμ	$E^{1\%}_{1cm}$ à 232 mμ	270 mμ
	L 132	3,96	3,60	0,64
0 %	L 132	5,04	4,46	0,74
Terre activée B	L 132	3,15	2,62	3,62
C	L 132	3,26	2,71	3,08
E	L 132	3,18	2,70	3,72
G	L 132	3,09	2,54	3,61
H	L 132	3,15	2,72	3,62
I	L 132	3,18	2,63	3,54
J	L 132	3,30	2,87	3,56
	M 133	5,75	5,45	0,75
0 %	M 133	5,45	5,35	0,68
A	M 133	3,36	3,05	6,10
D	M 133	2,30	2,37	5,90
F	M 133	3,56	3,27	6,12
	NO 138	7,84	7,82	1,16
0 %	NO 138	8,20	8,20	1,24
Terre naturelle N	NO 138	7,95	7,95	0,98
Noir minéral P	NO 138	10,0	9,70	1,83
Noir végétal Q	NO 138	7,52	7,52	1,0

III. — Influence d'autres facteurs

Parallèlement à l'étude de leur influence sur la décoloration nous avons étudié dans le cas des terres activées l'influence de divers facteurs sur les modifications du spectre U.V. Sans entrer dans le détail des très nombreuses

mesures que nous avons effectuées nous voudrions simplement résumer les conclusions obtenues :

Lorsque la température varie, l'intensité de l'absorption à 270 mμ varie. Les pics les moins élevés sont obtenus lorsque l'on travaille à 80 °C.

Lorsque la durée de contact huile/terre croît, l'absorption spécifique à 270 mμ croît d'abord rapidement, puis plus lentement. Elle est toujours sensiblement plus faible après 30 minutes qu'après 90 minutes.

Lorsque la proportion de terre augmente, la hauteur du pic croît, mais non proportionnellement à la quantité de terre, un maximum étant pratiquement atteint au delà de 1 % de terre.

La présence d'acides gras libres ne paraît pas avoir d'influence notable sur le phénomène. Si une action s'exerce, elle joue dans le sens d'une atténuation du pic à 270 mμ.

Les savons pour leur part ont des actions différentes selon que l'huile est traitée par une terre presque neutre ou une terre acide. Dans ce deuxième cas leur influence est très faible car ils sont vraisemblablement décomposés par l'acidité libre. Au contraire avec la terre ne renfermant pas d'excès d'acide leur action, qui s'exerce dans le sens d'une élévation moindre du pic à 270 mμ, est tout à fait nette.

En résumé on peut dire que les modifications de l'huile mises en évidence par l'apparition du pic à 270 mμ suivent dans leur ensemble les lois générales que nous avons mises en lumière pour la décoloration elle-même.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Au cours du présent travail nous nous sommes attachés à étudier l'influence de différents facteurs mécaniques, physiques ou chimiques sur la décoloration des corps gras par les agents adsorbants.

Dans un premier chapitre nous rappelons quelques notions générales sur l'origine et l'estimation de la couleur des corps gras et sur les principales méthodes de décoloration. Nous faisons le point de nos connaissances dans le domaine de l'adsorption des corps dissous par les solides et nous étendons ces notions au cas des corps gras. Nous examinons ensuite les différents types d'agents adsorbants et discutons des conditions de la décoloration par adsorption sur le plan pratique.

Dans un deuxième chapitre, nous précisons les conditions que doit remplir une mesure de couleur pour être utilisable au contrôle des décolorations et montrons qu'une grandeur dérivée de la brillance dans le système trichromatique XYZ est parfaitement satisfaisante.

Dans le chapitre III nous décrivons en détail nos conditions opératoires ,aussi bien pour la préparation des huiles à décolorer, que pour la décoloration elle-même et donnons les caractéristiques des différents matériaux utilisés.

Le chapitre IV est consacré à l'étude de l'influence de la durée de contact et de la température à la fois pour les huiles neutres et les huiles brutes hydratées. Nous montrons qu'il existe dans tous les cas une durée de contact et une température optimum.

Dans le chapitre V nous étudions la décoloration isotherme des huiles brutes et neutres. Nous montrons que

la forme générale de l'isotherme est indépendante de la nature de l'huile et de celle de l'agent adsorbant. La transformation de ces isothermes selon FREUNDLICH ou LANGMUIR conduit, non pas à une droite mais à une courbe, dont seule la partie centrale est assimilable à une droite et par suite justifiable des relations mathématiques. Nous émettons diverses hypothèses sur l'origine des parties extérieures de la courbe.

Le chapitre VI est consacré à l'étude de l'influence, sur la décoloration des huiles neutres, des acides gras libres et des savons.

Dans le dernier chapitre enfin nous mettons en lumière par l'intermédiaire des spectres U.V. les modifications que subit le corps gras au cours des traitements par les divers agents d'adsorption.

Les principaux résultats obtenus dans notre travail peuvent être résumés comme suit :

1°) Au cours des traitements de raffinage en général, la teinte des corps gras varie et tend après décoloration vers le jaune. La longueur d'onde dominante λ_D représentative de la teinte, initialement comprise entre 565 et 600 mμ prend très rapidement une valeur constante voisine de 575 mμ.

2°) Dans le système trichromatique XYZ lorsque la longueur d'onde dominante est constante, la pureté et la brillance sont liées. La coordonnée trichromatique Y, expression de la brillance, peut alors être prise comme caractéristique unique, représentative de la couleur.

3°) Dans les limites de couleur des huiles couramment soumises aux traitements de décoloration (brillance supérieure à 60 %), la grandeur $\Delta = 100 \log \frac{100}{Y}$ est additive et peut être prise comme mesure unique de couleur.

4°) Pour qu'une décoloration par les agents adsorbants soit reproductible, il est indispensable que ses conditions de réalisation soient fixées d'une manière très stricte et en particulier qu'elle soit conduite en l'absence d'air.

5°) L'agitation qui assure le contact intime du corps

gras et de l'agent adsorbant a une grande importance. Pour un matériel donné il existe une vitesse de rotation optimum de l'agitateur.

6°) Un simple chauffage provoque la décoloration des corps gras. Cet effet thermique faible mais non négligeable dans le cas des huiles neutres, est beaucoup plus intense pour certaines huiles brutes.

7°) La décoloration est une opération rapide qu'il convient de ne pas prolonger outre mesure en raison des risques de réversion. Une durée de contact de 20 à 30 minutes mesurée entre le moment où l'on ajoute l'agent adsorbant à l'huile portée à température et l'envoi en filtration, représente les meilleures conditions de travail aussi bien pour les huiles neutres que pour les huiles brutes.

8°) L'adsorption est un phénomène exothermique. Les propriétés physiques des corps gras et en particulier leur viscosité imposent de travailler à une température supérieure à l'ambiance. Celle-ci doit néanmoins être la moins élevée possible. 80-90 °C représente l'intervalle de température optimum pour les huiles neutres. En raison de la plus grande sensibilité à la chaleur des pigments présents dans les huiles brutes, la décoloration de celles-ci sera parfois facilitée par des températures plus élevées.

9°) Le tracé des courbes isothermes de décoloration montre que la décoloration par adsorption n'est pas un phénomène simple. Si on substitue aux modes de représentation classiques des isothermes $\left[c = f(m) \text{ ou } \frac{x}{m} = f(c) \right]$ qui font peu apparaître les irrégularités la représentation en coordonnées logarithmiques de $\frac{x}{m} = f(c)$ selon Freundlich, celle de $\frac{m}{x} = f\left(\frac{1}{c}\right)$ selon Langmuir ou simplement si l'on porte le rendement de décoloration en fonction de log (m) on constate que les points représentatifs se placent non pas sur une droite, mais sur une courbe dont seule la partie centrale peut être en première approximation, assimilée à une droite.

10°) Pour la partie centrale de l'isotherme assimilable à un segment de droite, il est possible après une sélection judicieuse des résultats expérimentaux, de calculer les constantes selon FREUNDLICH ou selon LANGMUIR. Les valeurs k et n de la relation de FREUNDLICH sont mieux représentatives des propriétés du couple agent adsorbant/huile que les constantes selon LANGMUIR.

11°) Des hypothèses non vérifiées expérimentalement sont données sur l'origine des parties extrêmes de l'isotherme.

12°) Les acides gras libres sont sans influence sur la décoloration par les agents adsorbants.

13°) Les savons par contre exercent une influence néfaste. Ils inhibent partiellement le pouvoir décolorant des terres activées. Leur action est plus notable lorsque la terre activée est acide et renferme une acidité minérale soluble. Les constantes k et n selon FREUNDLICH sont affectées par la présence des savons, leur valeur diminue, cette diminution étant plus importante pour k que pour n.

14°) Parallèlement à l'élimination de couleur, la décoloration par les agents adsorbants suscite des transformations chimiques des chaînes grasses, transformations mises en évidence par des modifications du spectre U.V. et en particulier l'apparition d'un pic d'adsorption à 270 mμ. Ce pic, qui n'est pas dû aux effets thermiques, n'apparaît pas avec les terres naturelles et les noirs décolorants. Il résulte de l'action des terres activées. Son importance dépend de la température, de la durée de contact et des caractéristiques de la terre activée, en particulier de son pH en suspension et de sa teneur en acidité minérale soluble.

BIBLIOGRAPHIE

Abréviations. — The Journal of the American Oil Chemists' Society : *J.A.O.C.S.;* Revue Française des Corps Gras : *R.F.C.G.*

[1] S. H. Bertram, *Revue des Ferm. et des Ind. Alim.*, **10**, 203 (1955).
[2] E. Sambuc, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Marseille (1957).
[3] M. Naudet, E. Sambuc et P. Desnuelle, *R.F.C.G.*, **3**, 425 (1956).
[4] E. Sambuc et M. Naudet, *R.F.C.G.*, **3**, 838 (1956).
[5] W. D. Pohle et S. E. Tierney, *J.A.O.C.S.*, **34**, 485 (1957).
[6] N. H. Grace, *Can. J. Research*, **26 F**, 349 (1948); d'après *C.A.*, **43**, 2000 (1949).
[7] M. R. Armstrong et C. E. Ireland, *J.A.O.C.S.*, **35**, 425 (1958).
[8] L. E. Stout, D. F. Chamberlain et J. M. MacKelvey, *J.A.O.C.S.*, **26**, 120 (1949).
[9] G. Jacini et C. Carola, *Olii minerali, grassi e saponi, colori e vernici*, **32**, 215 (1955).
[10] E. M. James, *J.A.O.C.S.*, **35**, 76 (1958).
[11] Anonyme, *Bull. Mens. I.T.E.R.G.*, **1**, (2) 3 (1947).
[12] M. Burnet et P. Desnuelle, *R.F.C.G.*, **5**, 194 (1958).
[13] W. J. Paterson (Lever Brothers Company) U.S.A.P. 2.437.705, 16 mars 1948.
[14] J. B. Lavigne, *J.A.O.C.S.*, **35**, 117 (1958).
[15] W. A. Singleton, *J.A.O.C.S.*, **33**, 477 (1956).
[16] R. O. Feuge et H. J. Janssen, *J.A.O.C.S.*, **28**, 429 (1951).
[17] Ninni et Ninni, *Prakt. Akad. Athenon*, **28**, 285, d'après *J.A.O.C.S.*, **34**, 226 (1957).
[18] E. B. Moore, *J.A.O.C.S.*, **27**, 75 (1950).
[19] M. Naudet, C. Drap et S. Bonjour, *R.F.C.G.*, **5**, 557 (1958).
[20] J. Duclaux, dans « Les colloïdes », Gauthier-Villars, Paris (1922).
[21] G. Emschwiller, dans « Chimie Physique », tome II, P.U.F., Paris (1951).
[22] H. Freundlich, « Capillary and Colloïd Chemistry », Dutton, New-York (1926).
[23] I. Langmuir, *Phys. Rev.*, **8**, 149 (1916).

[24] S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
[25] A. W. Winter, Brevet Américain d'après *Oléagineux*, **10**, 4 (1955).
[26] C.E.C.A., Notice documentaire sur les « Clarsil ».
[27] A. E. Bailey, dans « Oil and Fat Products », Interscience Publishers Inc., New-York N. Y., 1re éd. (1945), et 2e éd. (1951).
[28] G. Porchez, dans « Le raffinage des corps gras », Dunod, Paris (1942).
[29] F. Wittka, *Seifen, Ole, Fette, Wachse*, **81**, 26,752 (1955).
[30] S. Mukherjee et Jagadish Chandra Roy, *Indian Soap J.*, **16**, 281 (1951) d'après *C.A.*, **45**, 10619h (1951).
[31] J. M. R. de la Borbolla y Alcalà, R. de Castro Ramos et R. Vàsquez Ladron, *Ion*, **11**, 135 (1951); d'après *C. A.*, **46**, 1273 i (1952).
R. Castros y Ramos et M. Nosti Vega, *Anales Real. Soc. España. fiz. y quim.*, **48 B**, 247 (1952); d'après *C.A.*, **46**, 8395 h (1952).
[32] H. Vigneron, Précis de Chimie-Physique, Masson Ed, Paris (1924).
[33] A. J. C. Andersen, « Refining of oils and fats for edible purposes », Pergamon Press. Ltd., Londres (1953).
[34] A. Paleni, *Olii minerali, grassi e saponi, colori e vernici*, **33**, (7) 229 (1956).
[35] Eckart et Wirzmueller, « Die Bleicherde », Braunschweig Ed. (1929).
[36] H. Soyer, *Revue de Chimie Industrielle* (1934).
[37] V. Jančik, *Oléagineux*, **13**, 307 (1958).
[38] J. W. Hassler et R. A. Hagberg, *Oil and Soap*, **16**, 188 (1939).
[39] R. R. King et F. W. Wharton, *J.A.O.C.S.*, **26**, 201 (1949).
[40] L. E. Stout, D. F. Chamberlain et J. M. MacKelvey, *J.A.O.C.S.*, **26**, 120 (1949).
[41] Official and tentative methods of the American Oil Chemists' Society. American Oil Chemists' Society, Chicago (Illinois) Second Edition 1946-1958.
[42] A. D. Rich et A. Greentree, *J.A.O.C.S.*, **35**, 284 (1958).
[43] Bamag-Meguin A. G., Brevet français 1.043.994 (1958).
[44] The Fullers' Earth Union Ltd., *Indian Soap. J.*, **16** (11) 281 (1951); d'après *Bull. Mens. I.T.E.R.G.*, **5**, 548 (1951).
[45] S. C. Ukil et M. N. Goswanni, *Indian Soap. J.*, **12**, 258 (1947).
[46] A. R. Baldwin, *J.A.O.C.S.*, **26**, 610 (1949).
[47] E. M. James, *J.A.O.C.S.*, **35**, 76 (1958).
[48] R. R. King et F. W. Wharton, *J.A.O.C.S.*, **26**, 389 (1949).
[49] K. Z. Lebedeva et A. G. Sergeev, *Masloboïno Jirovaya Prom,*. **9**, 17 (1957); d'après *R.F.C.G.*, **5**, 31 (1958).
[50] A. D. Rich, *J.A.O.C.S.*, **31**, 374 (1954).
[51] Taketoshi Yamada et Zenko Komatsu, *J. Japan Oil Chemists' Society*, **4**, 191 (1955); d'après *J.A.O.C.S.*, **32**, 568 (1955).

[52] The Fuller's Earth Union Ltd, *Indian Soap J.*, **16**, (7) 189 (1951); d'après *Bull. Mens. I.T.E.R.G.*, **5**, 268 (1951).
[53] J. H. Mitchell et H. R. Kraybill, *J. Am. Chem. Soc.*, **64**, 988 (1942).
[54] J. P. Wolff, *R.F.C.G.*, **1**, 214 (1954).
[55] J. P. Wolff, *R.F.C.G.*, **6**, numéro spécial 13 (1959).
[56] A. Dangoumau et H. Debruyne, *R.F.C.G.*, **4**, 478 (1957).
[57] P. J. Bouma, « Les couleurs et leur perception visuelle », Dunod, Paris (1949).
[58] A. C. Hardy « Handbook of colorimetry : Technology Press. Massachussetts Institute of Technology, Cambridge, Massachussetts (1936).
[59] E. Sambuc et M. Naudet, *R.F.C.G.*, **7**, 21 (1960).
[60] D. L. MacAdam, *J. Opt. Soc. Am.*, **25**, 249 (1935).
[61] K. S. Gibson et F. K. Harris, *Nat. Bur. Standards Sci. Papers* n° 547, **22**, 1 (1927).
[62] M. Naudet, P. Desnuelle, R. Locatelli et S. Bonjour, *Bull. Mens. I.T.E.R.G.*, **7**, 274 (1953).
[63] G. Wolff et J. P. Wolff, « Méthodes d'analyse et de contrôle industriel des matières grasses », Dunod, Paris (1953).
[64] M. Pesez et P. Poirier, « Méthodes et réactions de l'analyse organique », tome I, p. 188, Masson et C^ie^ éd., Paris (1952).
[65] J. Molines, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Marseille (1952).
[66] M. Naudet, S. Bonjour et M. Arlaud, *R.F.C.G.*, **2**, 381 (1955).
[67] M. Naudet et M. J. Perrot, *R.F.C.G.*, **4**, 549 (1957).
[68] M. N. Chakravarti et N. R. Dhar, *Koll. Zeitsch.*, **42**, 377 (1927); et **43**, 12 (1928); d'après R. Amiot, Thèse Lyon (1939).

VU ET APPROUVE :

Le Doyen,
P. ROUARD.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Aix, le

Le Recteur,
J. BLACHE.

IMP. LOUIS-JEAN – GAP
Dépôt légal n° 174 – 1961